

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LUCIANE DE GODOI

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS LIGANTES ASFÁLTICOS UTILIZADOS
NA IMPRIMAÇÃO ASFÁLTICA RELACIONADOS À EMISSÃO DE VOC's**

**CURITIBA
2011**

LUCIANE DE GODOI

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS LIGANTES ASFÁLTICOS UTILIZADOS
NA IMPRIMAÇÃO ASFÁLTICA RELACIONADOS À EMISSÃO DE VOC's**

Dissertação apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre.
Área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE. Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto

**CURITIBA
2011**

Godoi, Luciane de

Estudo do comportamento dos ligantes asfálticos utilizados na
imprimação asfáltica relacionados à emissão de VOC's / Luciane de
Godoi. – Curitiba, 2011.

153 f. : il.; tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de
Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências
dos Materiais - PIPE.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto

1. Compostos orgânicos voláteis - Gases estufa. 2. Pavimentos de
asfalto. I. Yamamoto, Carlos Itsuo. II. Título.

CDD 661.804

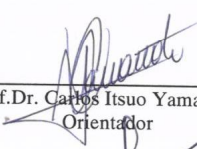


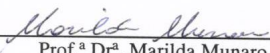
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

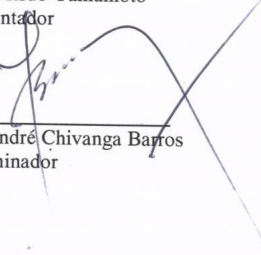
RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e cinco dias do mês de agosto de 2011, no auditório do CESEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. Dante Homero Mosca Jr., coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a ducentésima sétima defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Carlos Itsuo Yamamoto, (UFPR), Marilda Munaro (UFPR), Antonio André Chivanga Barros (FURB). Às 09:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **LUCIANE DE GODOI** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada “**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS LIGANTES ASFALTÍCOS UTILIZADOS NA IMPRIMAÇÃO ASFÁLTICA RELACIONADOS A EMISSÃO DE VOC’S**”. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 25 de agosto de 2011.


Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto
Orientador


Prof.ª Dr.ª Marilda Munaro
Examinador


Prof. Dr. Antonio André Chivanga Barros
Examinador

Aos amores da minha vida,
Meus filhos,
Helena e Matheus
Com muito carinho!

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero agradecer a Deus, ontem, hoje e sempre...

Ao professor Carlos Yamamoto e a sua equipe fabulosa, em especial à Lilian, Mitsuka e Val, que acenderam para mim a luz no fim do túnel;

À Edna, que me deu a idéia inicial para esta pesquisa,

Ao professor Alexandre Kenesebeck e ao Adolfo do LABENGE, Graziela do laboratório de infravermelho, Marilda, Camila e Andréia do LACTEC. Aos funcionários do laboratório de solos do SMOP, ao Elton e companheiros da empresa Compasa Asfaltos, à Cristiane e ao Luiz Henrique da empresa CBB asfaltos, ao René da empresa Ecoxisto.

À vocês, meu agradecimento pela atenção, dedicação nos ensaios e às empresas citadas pelo material cedido para meu estudo;

Aos professores Kaminski e Regina Weinschutz, que cederam o espaço para os ensaios de imprimação asfáltica e ao Marcos (estagiário) que me auxiliou nos experimentos;

Ao Professor Antônio Mangrich e ao Sailer, por me ajudarem com os espectros de FTIR;

Aos amigos e amigas que conquistei ao longo desta jornada e aos que já faziam parte da minha vida, em especial, Karine (cumadi) e ao pai dela, pelos moldes metálicos, Loraine, Ioná, Fernanda, Angeline, Jacqueline, Sálua, Vivian, Eluir, Renato, Sílvio, tia Su, Jeferson e muitos outros, que não me vem na memória...

À Rose Louise e à Vera pela ajuda espiritual.

Ao Pink Floyd, Led Zeppelin e ao Cocteau Twins, pela inspiração...

Muito obrigada a todos vocês, pela força nos momentos difíceis e pela amizade, que será para o resto da vida.

Não posso esquecer também da minha família...

Especialmente da tia Luzia, que sempre cuidou com muito amor e carinho dos meus anjinhos, obrigada mesmo!

Minhas irmãs, Adriane e Viviane;

Ao Fábio, pela compreensão;

Ao Matheus e à Helena, simplesmente por existirem e me transformarem em uma pessoa melhor a cada dia...

Meus pais, Rubens e Tereza, que apesar de partirem tão cedo para junto do Pai Eterno, me deixaram uma herança incalculável;

Muito Obrigada!

*“ Tudo é do Pai, toda honra e toda glória,
é d'Ele a vitória alcançada em minha vida”...*

Pe. Fábio de Mello

RESUMO

O uso de materiais alternativos em pavimentação asfáltica nos dias atuais é uma preocupação e uma contribuição por parte das empresas produtoras de asfalto, em reduzir a emissão de gases causadores do efeito estufa e diminuir consideravelmente os danos ocasionados pelo consumo excessivo de produtos danosos à saúde dos trabalhadores e uma preocupação ainda maior em relação ao consumo de energia na produção destes materiais, tornando-se economicamente inviáveis e impactantes para o meio ambiente. Com o avanço da tecnologia e a descoberta de novos produtos, surgem ano após ano como soluções para o uso em pavimentos asfálticos, produtos que se baseiam no reuso e reciclagem de materiais, redução dos índices de poluentes atmosféricos, melhor comportamento mecânico e melhor custo-benefício das obras de pavimentação em geral. O objetivo deste trabalho é estudar o comportamento dos ligantes asfálticos usuais e alternativos, produzidos para uso em camada de imprimação, relacionado com a emissão atmosférica de compostos orgânicos voláteis (VOC's) em substituição ao ADP - asfalto diluído de petróleo de cura média CM-30, que utiliza querosene como diluente. Para a caracterização dos ligantes asfálticos, e o estudo do comportamento dos mesmos em relação às emissões atmosféricas, seis amostras com características de emulsão asfáltica e uma amostra de CM30 foram aplicadas sobre amostras de solo compactado e testadas com o auxílio da Cromatografia Gasosa (CG) com sistema *Headspace* para definir os perfis de evaporação dos compostos voláteis presentes nos ligantes asfálticos, nos tempos de cura especificados; a Espectrometria de Massas (GC/MS) foi utilizada para a determinação dos principais hidrocarbonetos presentes nos ligantes asfálticos; pela Termogravimetria (TG) observou-se decomposição termo-oxidativa das amostras nos tempos de cura estabelecidos. E, por fim, a Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para investigar os grupos funcionais presentes nos ligantes asfálticos e a sua influência no comportamento dos mesmos. Como principais resultados, observou-se através da espectrometria de massa a presença de hidrocarbonetos saturados com até 17 carbonos e hidrocarbonetos aromáticos. Pela cromatografia gasosa foi possível quantificar os compostos voláteis em função do tempo de cura dos ligantes. Pela análise termogravimétrica, observou-se até 100 °C a perda completa dos compostos leves a moderados presentes nas amostras, cuja decomposição térmica observada é semelhante em todos os casos. A espectroscopia na região do infravermelho médio revelou as semelhanças dos grupos funcionais entre as amostras de ligantes asfálticos. Com isto concluiu-se que as amostras comerciais estudadas poderão no futuro substituir o uso do CM-30, necessitando da adição de substâncias que reduzam o tempo de cura, propiciando desta maneira a melhor aplicabilidade destes produtos.

Palavras-chave: Compostos orgânicos voláteis. Gases estufa. Pavimentos de asfalto.

ABSTRACT

The use of alternative materials in asphalt paving these days is a concern and a contribution by the producers of asphalt, reducing emissions of greenhouse gases and greatly decrease the damage caused by excessive consumption of products harmful to health workers and an even greater concern in relation to energy consumption in the production of these materials, making it economically unviable and impacting the environment. With the advancement of technology and the discovery of new products, come year after year as solutions for use in asphalt paving, products based on the reuse and recycling of materials, reduce levels of air pollutants, better mechanical behavior and cost of paving works in general. The goal of this work is to study the behavior of asphalt binder usual and alternative produced for use in layer of primer, related to the atmospheric emission of volatile organic compounds (VOC's) to replace the ADP - asphalt diluted oil of medium curing CM-30, which uses kerosene as diluent. For the characterization of asphalt binders, and the study of the behavior of ourselves in relation to atmospheric emissions, six samples with characteristics of asphalt emulsion and a sample of CM30 were applied on samples of compacted soil and tested with the aid of gas chromatography (GC) with Headspace system to define the profiles of evaporation of volatile compounds present in the asphalt binder, the curing times specified, the Mass Spectrometry (GC / MS) was used for the determination of the main hydrocarbons in asphalt binders; by Thermogravimetry (TG) observed to thermo-oxidative decomposition of the samples at curing time established. And finally, the Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) was used to investigate the functional groups present in asphalt binders and their influence on them. As main results, it was observed by mass spectrometry the presence of saturated hydrocarbons with up to 17 carbons and aromatic hydrocarbons. By gas chromatography it was possible to quantify the volatile compounds as a function of cure time of the asphalt binders. By thermogravimetric analysis, it was observed up to 100 ° C to complete mass loss of the compounds present in mild to moderate samples, whose thermal decomposition observed is similar in all cases. The spectroscopy of the mid-infrared revealed the similarities between the functional groups of samples of asphalt binder. With this it was concluded that the samples under study in the future may replace the use of CM-30, requiring the addition of substances that reduce healing time, thus providing the best applicability of these products.

Keywords: Volatile organic compounds. Greenhouse gases. Asphalt paving.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01: Estrutura coloidal do asfalto.....	35
FIGURA 02: Etapas da destilação do petróleo e obtenção do asfalto.....	39
FIGURA 03: Estruturas químicas presentes no asfalto.	40
FIGURA 04: Diagrama da classificação dos ligantes asfálticos segundo o DNER ...	42
FIGURA 05: Esquema de produção de emulsão asfáltica	47
FIGURA 06: Ruptura da emulsão asfáltica.....	48
FIGURA 07: Asfalto em corte transversal.....	53
FIGURA 08: Interação entre a pintura de ligação e a base	57
FIGURA 09: Distribuidor de mistura para tratamento superficial.....	58
FIGURA 10: Trabalhadores de uma obra de pavimentação urbana	72
FIGURA 11: Esquema funcionamento do Cromatógrafo usado para este estudo	77
FIGURA 12: Modelo de cromatograma obtido pela análise de uma emulsão betuminosa.....	78
FIGURA 13: Modelo de um espectro de massa do 1-pentanol	80
FIGURA 14: Esquema de um analisador termogravimétrico.....	84
FIGURA 15: Seqüência de funcionamento de um espectrômetro de FTIR	87
FIGURA 16: Modelo de um espectro de Infravermelho do ácido benzóico.....	88
FIGURA 17: Agregado utilizado nos ensaios de compactação.....	94
FIGURA 18: Agitador de peneiras usado para a separação do agregado	94
FIGURA 19: Estufa utilizada para a determinação de umidade do agregado	95
FIGURA 20: Balança analítica usada para as pesagens	96
FIGURA 21: Cilindro e soquete metálico utilizados na compactação.....	98
FIGURA 22: Compactação do agregado rochoso com o soquete metálico	99
FIGURA 23: Aplicação do ligante asfáltico sobre a camada de agregado compactado	100
FIGURA 24: Corpos de prova após a aplicação dos ligantes asfálticos.....	101
FIGURA 25: Medidas do molde cilíndrico (A) e locais de amostragem (B)	102
FIGURA 26: Profundidade dos locais de amostragem.....	103
FIGURA 27: Amostras coletadas antes da cura.....	103
FIGURA 28: Cromatógrafo Varian utilizado para a quantificação dos voláteis.....	106

FIGURA 29: Espectrômetro de massa utilizado para identificar os hidrocarbonetos voláteis.....	107
FIGURA 30: Equipamento utilizado para análise termogravimétrica.....	108
FIGURA 31: Espectrômetro de infravermelho Vertex utilizado	109
FIGURA 32: Amostras A, B, C e CM30 após 72 h, avaliados neste trabalho	112
FIGURA 33: Amostras D, E e F e a formação da película após 72 h, avaliados neste trabalho.....	112
FIGURA 34: Análise cromatográfica da amostra de ligante CM-30.....	117
FIGURA 35: Teor de voláteis – Amostras A e F	120
FIGURA 36: Análise cromatográfica da amostra A.....	121
FIGURA 37: Análise cromatográfica da amostra F.....	122
FIGURA 38: Teor de voláteis – Amostras B e C.....	123
FIGURA 39: Análise cromatográfica da amostra B.....	124
FIGURA 40: Análise cromatográfica da amostra C.....	125
FIGURA 41: Teor de voláteis – Amostras D e E.....	126
FIGURA 42: Análise cromatográfica da amostra D.....	127
FIGURA 43: Análise cromatográfica da amostra E.....	128
FIGURA 44: Teor de voláteis – Amostra de CM-30.....	129
FIGURA 45: Análise cromatográfica da amostra CM30.....	130
FIGURA 46: Amostra A – Termogravimetria.....	132
FIGURA 47: Amostra B – Termogravimetria.....	133
FIGURA 48: Amostra C – Termogravimetria	134
FIGURA 49: Amostra D – Termogravimetria	135
FIGURA 50: Amostra E – Termogravimetria.....	136
FIGURA 51: Amostra F – Termogravimetria.....	137
FIGURA 52: Amostra CM30 – Termogravimetria	138
FIGURA 53: Espectros de FTIR das amostras dos ligantes A e F	141
FIGURA 54: Espectros de FTIR das amostras dos ligantes B, C, D e E	142
FIGURA 55: Espectro de FTIR da amostra de CM30	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 01- Frações Típicas do Petróleo.....	33
Tabela 02 - Classes de petróleos e suas composições.....	34
Tabela 03 - Composição química do petróleo	36
Tabela 04 - Composições de asfalto de diversos países	41
Tabela 05 - Composição química do CAP 50/70.....	44
Tabela 06 - Rochas utilizadas para obtenção de agregados.....	60
Tabela 07 - Agentes e fontes poluidoras.....	63
Tabela 08 - Caracterização dos VOC's – Limite de exposição e efeitos nocivos	66
Tabela 09 - Picos padrões analíticos presentes no CAP.....	68
Tabela 10 - Composição química do querosene	69
Tabela 11 - Características físico-químicas do querosene.....	70
Tabela 12 - Classificação dos ligantes asfálticos conforme periculosidade	74
Tabela 13 - Propriedades das amostras de ligantes asfálticos	91
Tabela 14 - Características inerentes à energia de compactação.....	99
Tabela 15 - Identificação das amostras.....	104
Tabela 16 - Área dos picos versus tempo de cura	114
Tabela 17 - Porcentagem relativa de voláteis	115
Tabela 18 - Repetitividade do método de ensaio	116
Tabela 19 - Identificação dos compostos presentes nos ligantes asfálticos estudados	118
Tabela 20 - Decomposição térmica da amostra A.....	132
Tabela 21 - Decomposição térmica da amostra B.....	133
Tabela 22 - Decomposição térmica da amostra C	134
Tabela 23 - Decomposição térmica da amostra D	135
Tabela 24 - Decomposição térmica da amostra E.....	136
Tabela 25 - Decomposição térmica da amostra F.....	137
Tabela 26 - Decomposição térmica da amostra CM-30	138
Tabela 26 - Atribuições das bandas de FTIR para as amostras A até F.	143
Tabela 27 - Atribuições das bandas de FTIR para a amostra CM-30	145
Especificação Brasileira de Cimento Asfáltico de Petróleo-CAP.....	163
Especificação brasileira para asfalto diluído tipo cura rápida.....	164

Especificação brasileira para asfalto diluído tipo cura média.....	165
Especificação Brasileira de Emulsões Asfálticas Catiônicas	166
Especificação de emulsões asfálticas para lama asfáltica.....	167

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
1.1	Objetivo geral.....	28
1.2	Objetivos específicos.....	28
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	31
2.1	Petróleo	33
2.1.1	Composição química do petróleo	34
2.2	Asfalto	37
2.2.1	Composição química do asfalto	39
2.2.2	Ligantes asfálticos.....	41
2.2.2.1	Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP).....	43
2.2.2.2	Asfalto Diluído de Petróleo (ADP).....	46
2.2.2.3	Emulsão Asfáltica de Petróleo (EAP)	47
2.2.2.4	Asfaltos oxidados ou soprados de uso industrial	49
2.2.2.5	Asfaltos modificados (AMB ou AMP)	49
2.2.2.6	Agentes rejuvenescedores (AR).....	50
2.2.3	Misturas asfálticas.....	50
2.2.3.1	CBUQ - Concreto Betuminoso Usinado a Quente	50
2.2.3.2	Lama Asfáltica	51
2.3	Pavimentação Asfáltica	52
2.3.1	Classificação dos Pavimentos.....	53
2.3.1.1	Base	54
2.3.1.2	Sub-base	55
2.3.1.3	Subleito.....	55
2.3.1.4	Camada de imprimação.....	55
2.3.1.5	Revestimento asfáltico.....	57
2.3.2	Tratamentos superficiais	58

2.4	Agregados	59
2.5	Questão Ambiental relacionada às obras de Pavimentação.....	61
2.5.1	Compostos Orgânicos Voláteis - VOC'S	63
2.5.2	Ligantes asfálticos como fontes de emissões.....	69
2.5.3	Saúde ocupacional dos trabalhadores envolvidos nas obras de pavimentação	71
2.6	Técnicas utilizadas em estudos para a caracterização dos VOC's em petróleo e asfalto	77
2.6.1	Cromatografia Gasosa.....	77
2.6.2	Cromatografia gasosa e Espectrometria de massa (CG/MS)	79
2.6.3	Termogravimetria (TG)	82
2.6.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	86
3	MATERIAIS E MÉTODOS	91
3.1	Materiais e Equipamentos.....	91
3.1.1	Ligantes asfálticos	91
3.1.2	Agregado	92
3.1.3	Equipamentos	92
3.2	Métodologia.....	93
3.2.1	Preparo das amostras	93
3.2.2	Preparação do agregado	93
3.2.3	Preparação dos corpos de prova e amostragem	96
3.2.3.1	Ensaio de Compactação tipo <i>Proctor</i>	97
3.2.3.2	Ensaio de Compactação <i>Proctor</i> miniatura	97
3.2.3.3	Aplicação dos ligantes asfálticos.....	100
3.2.3.4	Amostragem.....	101
3.2.3.5	Identificação das amostras.....	104
3.2.4	Métodos de caracterização.....	105
3.2.4.1	Cromatografia Gasosa	105
3.2.4.2	Cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS).....	107

3.2.4.3	Termogravimetria (TG)	108
3.2.4.4	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	109
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	111
4.1	Análise visual dos ligantes após a cura.....	111
4.2	Cromatografia gasosa.....	113
4.2.1	Repetitividade do método de ensaio	115
4.2.2	Identificação dos compostos voláteis presentes nos ligantes	116
4.2.3	Interpretação dos resultados das amostras estudadas	119
4.2.3.1	Amostras com liberação rápida de voláteis	120
4.2.3.2	Amostras com liberação contínua de voláteis.....	123
4.2.3.3	Amostras com perfil estável de liberação de voláteis	126
4.2.3.4	Amostra com liberação lenta de voláteis	129
4.3	Termogravimetria (TG).....	131
4.4	Espectrometria na região do Infravermelho (FTIR)	140
4.4.1	Espectros de FTIR das amostras A a F	140
4.4.2	Espectros de FTIR da amostra de CM30	144
5	CONCLUSÃO	147
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	149
	REFERÊNCIAS.....	151
	ANEXOS.....	163

1 INTRODUÇÃO

A demanda pelo asfalto vem crescendo fortemente no Brasil, em especial nos últimos anos devido ao ciclo vigoroso da expansão e recuperação das obras viárias recém-concedidas à concessionárias. Sobretudo por conta de novos empreendimentos nas rodovias, aeroportos e portos, que compõem o PAC- Programa de Aceleração do Crescimento. No ano de 2008, o consumo de asfalto atingiu o nível recorde de 2,17 milhões de metros cúbicos (FIESP, 2009). A tendência dos próximos anos é o aumento desta demanda, com a proximidade dos eventos esportivos, como a Copa do mundo de Futebol em 2014 e as Olimpíadas no Rio de Janeiro em 2016, a necessidade de estradas em melhores condições será enorme, pois nesta época, devido a tais acontecimentos a procura pelos meios rodoviários de locomoção será muito grande, visto que, boa parte da população não terá acesso aos transportes aéreos, mesmo porque com a grande procura, haverá uma saturação neste meio de locomoção. Para tanto, estão sendo estudados meios de ampliação de aeroportos e duplicação de muitas estradas.

O aquecimento da economia do país, o aumento do poder aquisitivo das classes B e C da população e as facilidades em se adquirir um automóvel nos dias de hoje, provocou a saturação e o congestionamento das ruas nos centros urbanos, contribuindo para a sua depreciação, fazendo-se necessária a construção de novas ruas e estradas, bem como a manutenção daquelas já existentes.

Estas obras são caracterizadas pelos transtornos causados, seja pela interdição das vias para a manutenção ou para a construção de novas ruas, estradas, viadutos, etc. Os transtornos vão desde a movimentação de maquinários pesados, desvios das rotas, prejuízo para o comércio local durante as obras, até o aumento da poluição atmosférica causada pela poeira e pelos gases tóxicos emitidos pelos ligantes asfálticos utilizados.

Para reduzir o impacto ambiental causado pelas obras de pavimentação, materiais alternativos estão sendo estudados e testados, apresentando soluções menos poluentes para a redução da emissão de gases tóxicos gerados pelo uso dos ligantes asfálticos usuais, economicamente viáveis em relação aos produtos

atualmente usados por apresentarem tempo de cura mais rápido, reduzindo o tempo de espera para estes reparos.

Alguns exemplos são os asfaltos modificados nos quais se utiliza produtos como a borracha de pneus velhos, que, além de oferecer boa resistência mecânica aos pavimentos, são menos poluentes durante a cura. A reciclagem de asfalto, que utiliza o asfalto retirado da pista, mistura-se a agentes rejuvenescedores (AR) em usinas móveis e reaplica-se no mesmo local de onde foi retirado. Estes produtos, além de oferecerem uma pavimentação de boa qualidade, procuram também reduzir o risco de contaminação por parte dos trabalhadores deste meio, que são os mais atingidos pelos gases tóxicos dos produtos utilizados que, por sua vez, são comprovadamente cancerígenos, podendo afetar a pele, pulmões e demais órgãos internos.

No Brasil, o produto mais utilizado em serviços de imprimação, é o asfalto diluído de petróleo de cura média CM-30, que utiliza o querosene como solvente principal, o qual é amplamente usado nas obras em ruas e rodovias, onde o tráfego é considerado pesado. Embora apresente boas propriedades relacionadas ao desempenho em serviço, tais como boa adesão da base com a camada de superfície do asfalto, é um produto de alto custo e seu uso é questionado pelos órgãos ambientais devido a grande quantidade de substâncias tóxicas liberadas para a atmosfera e por ser prejudicial à saúde dos trabalhadores envolvidos nas obras de pavimentação.

O grande desafio ainda está em elaborar um produto de poder ligante semelhante ao CM-30, que seja menos poluente e menos prejudicial ao meio ambiente. A procura por produtos ambientalmente corretos vai além do fator ambiental, busca oferecer soluções para a redução dos custos nas obras, pois, apesar do Brasil ser auto-suficiente na produção do petróleo, a incerteza do preço do petróleo no mercado internacional é determinante para a composição do preço da gasolina, do diesel e outros compostos derivados (CIVILIS, 2007).

Esta dissertação está dividida em seis capítulos. No capítulo 1 é apresentada uma breve introdução abrangendo o panorama atual da pavimentação no Brasil, a preocupação com o meio ambiente e a saúde dos trabalhadores envolvidos nas obras de pavimentação e a proposta para a substituição dos

produtos usuais pelos alternativos. Neste capítulo, também é apresentado o objetivo principal deste trabalho, bem como os objetivos específicos para a sua realização.

No capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os fundamentos teóricos e práticos do asfalto e a importância da questão ambiental relacionada às obras de pavimentação. As técnicas para a caracterização dos compostos voláteis utilizadas neste e em outros estudos. Assim como os estudos já realizados referentes a este assunto.

O capítulo 3 trata dos materiais e dos métodos empregados neste estudo para a caracterização e quantificação dos compostos orgânicos voláteis liberados pelos ligantes asfálticos.

O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos através das técnicas empregadas e a discussão dos mesmos.

No capítulo 5 são apresentadas as conclusões e no capítulo 6 são apresentadas sugestões para trabalhos futuros.

São fornecidas as referências bibliográficas utilizadas na elaboração desta dissertação. Na seção dos anexos, são apresentadas as tabelas com as especificações brasileiras dos ligantes asfálticos.

1.1 Objetivo geral

A proposta deste trabalho é tratar da questão ambiental relacionada às obras de pavimentação e da substituição dos materiais usados atualmente nas camadas de imprimação por outros menos poluentes, estabelecendo uma comparação, em termos de compostos voláteis liberados pelos produtos atualmente utilizados em serviços de imprimação asfáltica. Por meio de ensaios laboratoriais, é possível investigar a substituição do produto CM-30, pelo uso das emulsões asfálticas e outros produtos como alternativas para a redução de contaminantes atmosféricos, sendo então o principal objetivo deste trabalho estudar o comportamento dos ligantes asfálticos utilizados na aplicação das camadas de imprimação asfáltica relacionados à emissão de compostos orgânicos voláteis (VOC's).

1.2 Objetivos específicos

Para que este estudo seja efetivo se faz necessário estabelecer objetivos específicos referentes à metodologia empregada, que neste caso são:

- a) estabelecer uma sistemática para simular a aplicação em laboratório dos ligantes asfálticos, que possibilite a quantificação e a identificação dos compostos volatilizados durante os tempos de cura preestabelecidos pelos fabricantes;
- b) quantificar as razões de compostos voláteis em termos de porcentagens liberadas nos tempos de cura do ligante asfáltico, estabelecidos pelos fabricantes, por meio de ensaios de cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS);
- c) estudar o comportamento dos ligantes asfálticos, submetendo-os à decomposição termo-oxidativa e relacionar a perda de massa durante a decomposição térmica com a porcentagem de compostos volatilizados, por meio de análises termogravimétricas (TG);

- d) determinar os grupos químicos principais presentes nos ligantes asfálticos, bem como a influência destes grupamentos na sua composição química, utilizando o método de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier –FTIR;
- e) fundamentando-se nos estudos realizados, determinar os ligantes asfálticos com requisitos técnicos e ambientais para o uso em campo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Percorrer a história da pavimentação remete à própria história da humanidade, passando pelo povoamento dos continentes, conquistas territoriais, intercâmbio comercial, cultural e religioso, urbanização e desenvolvimento. Assim como os pavimentos, a história é construída em camadas e, frequentemente, as estradas formam um caminho para examinar o passado, razão das primeiras buscas dos arqueólogos nas explorações de civilizações antigas (BERNUCCI *et.al.* 2008).

O asfalto é um dos mais antigos e versáteis materiais de construção utilizados pelo homem. São conhecidas mais de 100 aplicações para este material, desde a agricultura até a indústria. O uso em pavimentação é um dos mais importantes dentre todos e também o mais antigo.

Na maioria dos países do mundo, a pavimentação asfáltica é a principal forma de revestimento de estradas. No Brasil, cerca de 95 % das estradas são revestidas por asfalto e o setor rodoviário brasileiro é o mais expressivo modal de transporte de cargas do país, atingindo praticamente todos os pontos do território nacional (DNIT,2006).

As obras de pavimentação rodoviária cresceram notadamente a partir dos anos 1950 em função de iniciativas de técnicos do antigo DNER, houve maciça transferência de tecnologia dos Estados Unidos da América. Com a implantação da indústria automotiva no Brasil e a intensificação da pavimentação de rodovias, tal modal vem se expandindo e integrando regiões. Porém, uma maior integração é decisiva para o incremento do desenvolvimento econômico e social, por exemplo, fazendo com que regiões produtivas distantes de centros consumidores aumentem suas produções e, por conseguinte, elevem seus níveis de emprego e renda (BERNUCCI *et.al.*,2008; FIESP,2009).

Porém, a competitividade da economia brasileira é prejudicada pela falta de investimentos em infra-estrutura, uma vez que isto acarreta um número crescente de acidentes, desperdício de carga e gastos elevados com manutenção de veículos e consumo absurdo de combustíveis, contribuindo para as emissões atmosféricas.

Segundo estimativas da Associação Nacional dos Usuários de Transporte (ANUT), o país perde US\$ 5 bilhões por ano com transporte. Estes gastos são inaceitáveis, uma vez que poderiam ser revertidos em investimentos e equipamentos de laboratório e de campo, permitindo assim um melhor entendimento dos materiais e métodos de projeto teórico-empírico. A existência de uma infra-estrutura laboratorial e a formação de recursos humanos de alto nível na área torna possível a investigação de materiais alternativos e novas tecnologias para as obras de pavimentação (BERNUCCI *et.al.* 2008).

No caso das obras de infra-estrutura rodoviária, os exames dos impactos ambientais são de grande relevância e têm por objetivo, avaliar desde o início os danos potenciais a serem causados ao meio ambiente, de forma a evitar ou mitigar os seus efeitos. Estas obras têm características peculiares sob o aspecto ambiental, por ser uma infra-estrutura fundamental como indutora do desenvolvimento econômico, é também indutora de modificações ambientais significativas. Seus efeitos sobre o meio ambiente, caso não sejam corretamente avaliados, podem provocar danos irreversíveis em nível local e regional a médio e longo prazo (DNIT, 2006).

Os asfaltos utilizados atualmente em pavimentação são produtos obtidos através da destilação do petróleo em refinarias como a última fração a ser extraída da torre de destilação. Antigamente no Brasil já se usou alcatrão de petróleo (AP) conhecido como “*Road Tar*”, além do asfalto natural da ilha de Trinidad (SANTANA, 1993). Para um melhor entendimento do assunto, se faz necessário o estudo do petróleo e seus derivados, como segue.

2.1 Petróleo

Segundo Thomas (2001), o petróleo é constituído por uma mistura de hidrocarbonetos, que varia do estado gasoso para líquido. Quanto maior o tamanho das moléculas, nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) maior o teor de asfalto produzido. O petróleo no estado líquido é oleoso, inflamável, menos denso do que a água possui cheiro característico e uma cor que varia entre o negro e o castanho-claro.

O petróleo contém centenas de compostos químicos, o que o torna quase impossível a sua separação em componentes puros ou misturas de composição química conhecida. Normalmente é separado por destilação em torres de fracionamento nas refinarias de petróleo de acordo com a faixa de ebulição dos compostos, conforme mostra a Tabela 01.

Tabela 01- Frações Típicas do Petróleo

Fração	Temperatura de Ebulição (°C)	Composição química	Usos
Gás residual GLP	Até 40	C ₁ – C ₃ C ₃ – C ₄	Gás combustível, Combustível engarrafado Uso doméstico e industrial
Gasolina	40 - 175	C ₅ – C ₁₀	Combustível automotivo, solvente
Querosene	175 - 235	C ₁₁ – C ₁₂	Iluminação, combustível de aviões a jato, diluente para asfalto
Gasóleo leve	235 - 305	C ₁₃ – C ₁₇	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 - 400	C ₁₈ – C ₂₅	Combustível, mat.prima para lubrificantes
Lubrificantes	400 - 510	C ₂₆ – C ₃₈	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C ₃₉	Asfalto, piche, impermeabilizante

FONTE: Thomas (2001)

2.1.1 Composição química do petróleo

O petróleo é classificado de acordo com a sua composição química em cinco classes: parafínicos, parafínicos-naftênicos, naftênicos, aromáticos-intermediários e aromáticos naftênicos, as quais se alteram de acordo com a origem de onde são extraídos. Os percentuais de hidrocarbonetos que caracterizam cada classe são exibidos na Tabela 02 (THOMAS, 2001).

Tabela 02 - Classes de petróleos e suas composições

Classe do petróleo	Composição percentual
Parafínicos	70 % ou mais de parafinas
Parafínico-naftênicos	50 a 70 % de parafinas > 20 % de naftênicos
Naftênicos	> 70 % de naftênicos
Aromáticos intermediários	>50 % de hidrocarbonetos aromáticos
Aromático-naftênicos	>35 % de asfaltenos e resinas

FONTE: Thomas (2001)

Os principais grupos químicos que compõem o petróleo são os hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, resinas e asfaltenos, cujas composições estão descritas como (THOMAS,2001):

- a) **Hidrocarbonetos saturados:** são compostos formados por alcanos normais (n-parafinas), iso-alcanos (iso-parafinas) e cicloalcanos (naftenos). As parafinas encontradas no petróleo são de cadeias normais e ramificadas, que contém de 1 a 45 átomos de carbono.
- b) **Hidrocarbonetos aromáticos:** são compostos formados por pelo menos um anel aromático na estrutura.
- c) **Resinas:** são compostos de estrutura química semelhante a dos asfaltenos, porém com algumas diferenças. Apresentam-se diluídos no petróleo, são

líquidos pesados ou sólidos pastosos e voláteis. Apresentam cor avermelhada quando o peso molecular é alto, sendo mais claras quando mais leves.

d) Asfaltenos: são compostos que se apresentam dispersos no petróleo sob a forma coloidal. São sólidos escuros e não voláteis, solúveis em n-heptano. Representam a fração mais pesada e polar do ligante asfáltico, sendo estes os mais estudados. São materiais complexos, com grupos estruturais distintos e uma distribuição de massa molecular relativamente grande. Apresentam-se como agregados de moléculas tendo as resinas adsorvidas na superfície, ou como moléculas isoladas.

Segundo Madge e Garner (2007), pela sua estrutura coloidal, a estabilidade das moléculas de asfalto é altamente dependente das propriedades interfaciais e da solubilidade dos asfaltenos. Fatores como temperatura, pressão e reações químicas podem desestabilizar a estrutura, provocando a sua precipitação. A caracterização dos asfaltenos é importante na compreensão de processos químicos envolvidos na formação, oxidação, degradação, refino, impacto ambiental e modificação dos combustíveis naturais (PAPADIMITRIOU, *et.al.*,2007). Os asfaltenos encontram-se como aglomerados moleculares com as resinas adsorvidas na superfície, ou como moléculas isoladas como mostra a Figura 01, que apresenta a estrutura coloidal dos asfaltenos estabilizadas pelas resinas.

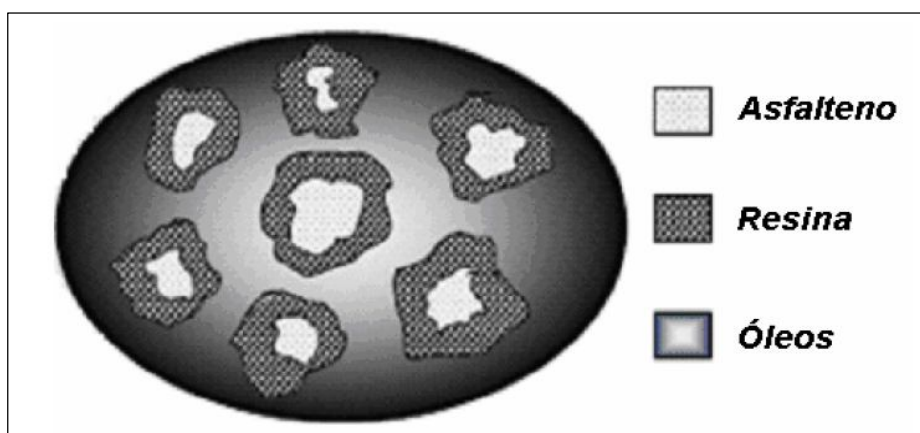


FIGURA 01: Estrutura coloidal do asfalto
FONTE: Fernandes (2007)

O petróleo da classe dos aromático-asfálticos, de maior interesse nesta dissertação, é constituído por frações maiores que 35 % de asfaltenos e resinas. Pertencem a esta classe, o petróleo verdadeiramente aromático e não degradado encontrado em países como a Venezuela e África Ocidental. A característica principal dos petróleo relaciona-se à elevada densidade e viscosidade, resultado de alterações dos óleos aromáticos intermediários. O teor de enxofre do petróleo pertencente à esta classe pode variar entre 1 e 9 %.

Uma análise realizada pela API – *American Petroleum Institute* com vários tipos de petróleos revelou que todos possuem os mesmos tipos de hidrocarbonetos em diferentes frações, que variam de acordo com o tipo e procedência do petróleo, sendo da mesma ordem de grandeza para os diferentes tipos de petróleos (THOMAS, 2001).

A Tabela 03 mostra a composição química do petróleo e a concentração em porcentagem de cada grupo químico analisados pela API - *American Petroleum Institute*.

Tabela 03 - Composição química do petróleo

Composição química	Concentração
Parafinas normais	14 %
Parafinas ramificadas	16 %
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30 %
Resinas, asfaltenos e maltenos	10 %

FONTE: Thomas (2001)

2.2 Asfalto

O asfalto é um dos resíduos da destilação ou refino do petróleo, que essencialmente é um conjunto de processos e/ou transformação dos constituintes do petróleo. Os diferentes tipos de refino de petróleo produzem os ligantes asfálticos. Quando o petróleo é de base asfáltica, é designado petróleo pesado, com mais asfalto em relação às demais frações, como por exemplo, o petróleo venezuelano e o petróleo brasileiro de Fazenda Alegre, sendo necessário apenas um estágio de destilação a vácuo. Se o petróleo é de base leve, como por exemplo, o petróleo Árabe leve, Kirkuk e Kwait, são necessários dois estágios de destilação: Atmosférica e à vácuo (SHELL, 2003).

De acordo com Senço (1997) o asfalto é um material aglutinante de consistência variável e cor pardo-escuro ou negro, no qual o constituinte predominante é o betume, podendo ocorrer na natureza, ou pela refinação do petróleo, como uma das últimas frações obtidas na torre de destilação. Pela tradição, o asfalto é o mais antigo impermeabilizante utilizado pelo homem. No livro do Gênesis, cap.6:14 - Heróis antediluvianos encontra-se na história de Noé, a ordem do Criador:

“Faze para ti uma arca de madeira alisada. Farás nela uns pequenos repartimentos e betumá-la-ás por dentro e por fora”.

No Egito, o betume era utilizado nos trabalhos de mumificação; em Roma, na impermeabilização de aquedutos e, também, como de costume herdado dos gregos, era usado em grandes bolas de fogo lançadas por catapultas dentro das muralhas inimigas. Aliás, é do grego que originou a palavra asfalto, que quer dizer firme, estável. O vocábulo betume vem do sânscrito *jatu-crit*, que os romanos transformaram em *guitumen* ou *pix-tumen*, que significa criador de piche. Desta origem etimológica, vê-se que, enquanto a palavra betume estava ligada a um corpo cujas características se enquadravam no piche (impermeabilizantes e vedatórias), o asfalto era qualificado como uma espécie de cimento estável que servia para aglutinar pedras e outros materiais (SENÇO, 1997).

A obtenção do asfalto através da destilação do petróleo iniciou-se nos Estados Unidos, em 1902, e sua utilização mais intensa em serviços de pavimentação, começou em 1909, sendo as misturas dosadas por “práticos”, como eram chamados os técnicos naquela época, que utilizavam teores de asfalto de acordo com a vivência que possuíam neste campo. A produção de asfalto no Brasil iniciou-se em 1944, na refinaria Ipiranga, com o petróleo importado da Venezuela. Até então, utilizava-se nos serviços de pavimentação, o asfalto importado de Trinidad, acondicionado em tambores com cerca de 200 litros. Os asfaltos nativos ou naturais são encontrados em depósitos originados do petróleo, onde se encontram dissolvidos por processo espontâneo de evaporação. Estes depósitos ocorrem em depressões da crosta terrestre, transformando-se em verdadeiros lagos de asfalto, como por exemplo, em Trinidad e nas Bermudas. O asfalto natural, além de ser encontrado sob a forma quase sólida, está sempre associado a impurezas minerais, bem como areias e argilas, sendo necessária a purificação para facilitar a sua aplicação (SENÇO, 1997).

Segundo Lopes (2008), o asfalto pode ser encontrado no estado sólido, pastoso ou líquido, quando diluído e aquecido. Pode ser de uso industrial e em pavimentação. O asfalto no estado pastoso ou líquido, usado em pavimentação, é obtido com a diluição em querosene ou nafta e é aquecido em tanques, antes da sua aplicação. O asfalto de uso industrial, usado em impermeabilização e revestimento de dutos, conhecido como asfalto oxidado, oferece grande resistência à corrosão, durante a sua fabricação é feita injeção de ar na massa asfáltica e acrescido de pó de asfalto no revestimento externo.

Por sua vez, o asfalto de petróleo é obtido a partir do refino do petróleo de base asfáltica, do qual é obtido isento de impurezas. É completamente solúvel em bissulfeto de carbono e tetracloreto de carbono e constitui-se, hoje em dia, no produto mais empregado em todo o mundo, nos serviços de pavimentação.

A Figura 02 apresenta as duas colunas de destilação do petróleo conjugadas, bem como as frações extraídas em cada uma delas e a obtenção do asfalto como produto do fundo da torre de destilação.

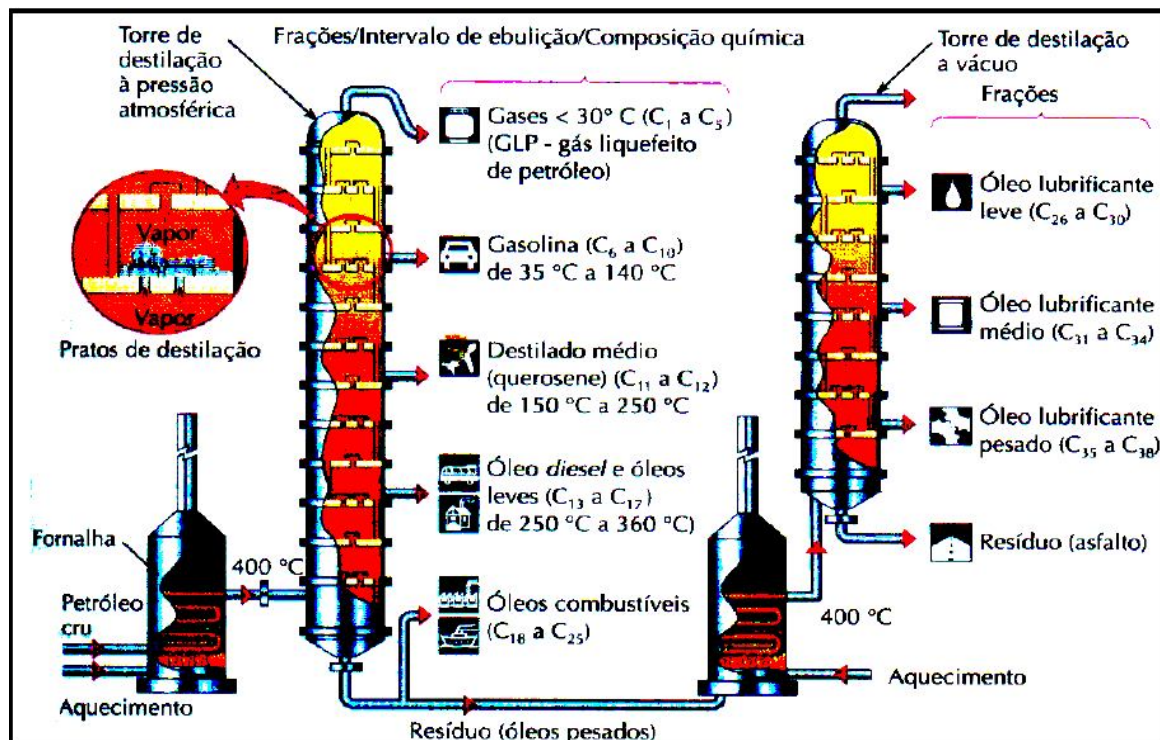


FIGURA 02: Etapas da destilação do petróleo e obtenção do asfalto
 FONTE: Mothé (2009)

2.2.1 Composição química do asfalto

A composição química do asfalto é bastante complexa e varia de acordo com a fonte, ou seja, a origem do petróleo e modificações nos processos de refino e usinagem. Normalmente, o asfalto é constituído por cadeias carbônicas longas, que podem variar entre 20 e 120 átomos de carbono que altera diretamente o comportamento físico e mecânico das misturas asfálticas e exerce maior influência nos processos de incorporação de agentes modificadores, tais como os polímeros. Uma análise elementar de uma amostra de asfalto apresentou a seguinte composição: 82 a 88 % de carbono; 8 a 11 % de hidrogênio; 0 a 6 % de enxofre; 0 a 15 % de oxigênio e 0 a 10 % de nitrogênio (BERNUCCI, *et.al.*, 2008).

Basicamente, o asfalto é composto por frações de asfaltenos e maltenos, que por sua vez é composto por hidrocarbonetos saturados, nafteno-aromáticos,

polar-aromáticos e resinas. A Figura 03 apresenta as estruturas químicas correspondentes às frações do asfalto.

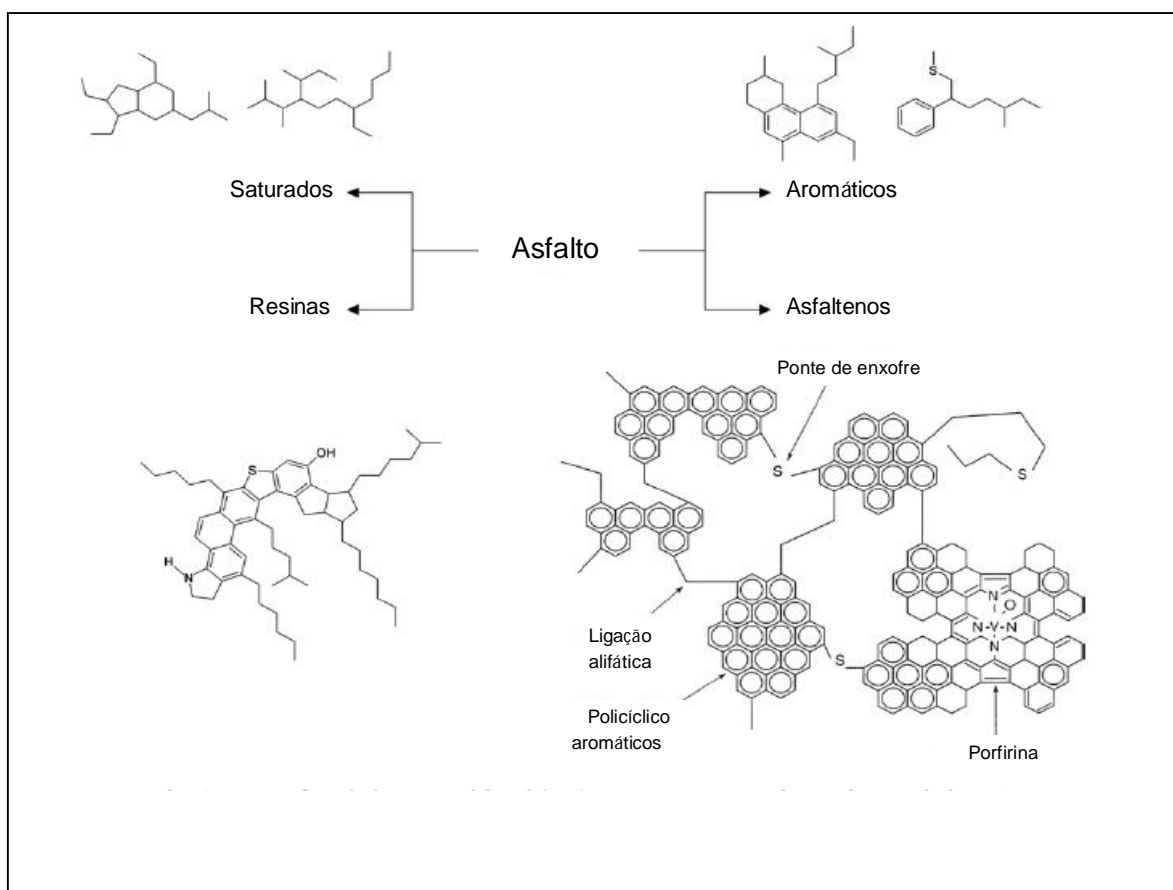


FIGURA 03: Estruturas químicas presentes no asfalto.
FONTE: Adaptado de Gasthauer (2007)

É possível separar estas frações através de métodos de ensaios laboratoriais. Atualmente, o método de ensaio mais empregado para separar as frações do asfalto é o ensaio normalizado ASTM D4124/01, que separa as frações de saturados, nafteno-aromáticos e asfaltenos. Usando este método, os asfaltenos são separados por precipitação em n-heptano dos demais constituintes, denominados maltenos, que por sua vez são solúveis em n-heptano e separados por cromatografia de adsorção. Na Europa, usa-se o método similar conhecido como SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) utilizando cromatografia em camada delgada com detecção por ionização de chama (SHELL, 2003).

Geralmente a composição do asfalto varia conforme a sua origem, ou seja, de acordo com a origem do petróleo do qual é extraído. A Tabela 04 mostra a composição de asfaltos provenientes de diversos países.

Tabela 04 - Composições de asfalto de diversos países

Origem	México	Boscan Venezuela	Califórnia E.U.A.	Cabiúnas Brasil	Cabiúnas Brasil	Árabe Leve O. Médio
Refinaria	-	RLAM Bahia	-	Regap Minas Gerais	Replan São Paulo	Reduc Rio de Janeiro
Carbono %	83,8	82,9	86,8	86,5	85,4	83,9
Hidrogênio %	9,9	10,4	10,9	11,5	10,9	9,8
Nitrogênio %	0,3	0,8	1,1	0,9	0,9	0,5
Enxofre %	5,2	5,4	1,0	0,9	2,1	4,4
Oxigênio %	0,8	0,3	0,2	0,2	0,7	1,4
Vanádio ppm	180	1.380	4	38	210	78
Níquel ppm	22	109	6	32	66	24

FONTE: Bernucci (2008) *apud* Leite (2003)

2.2.2 Ligantes asfálticos

Os ligantes asfálticos são produtos derivados do asfalto por processos industriais, utilizados na pavimentação. Os principais tipos de ligantes asfálticos existentes no mercado são:

- a) Cimento asfáltico de petróleo – CAP;
- b) Asfalto diluído de petróleo – ADP;
- c) Emulsões asfálticas de petróleo – EAP;
- d) Asfaltos oxidados ou soprados de uso industrial;
- e) Asfaltos modificados por polímero – AMP;
- f) Asfaltos modificados por borracha de pneus – AMB;
- g) Agentes rejuvenescedores – AR;

A Figura 04 apresenta o diagrama dos tipos de ligantes asfálticos e seus grupos, segundo a classificação do DNER e as definições pertinentes a cada classe de ligante asfáltico.

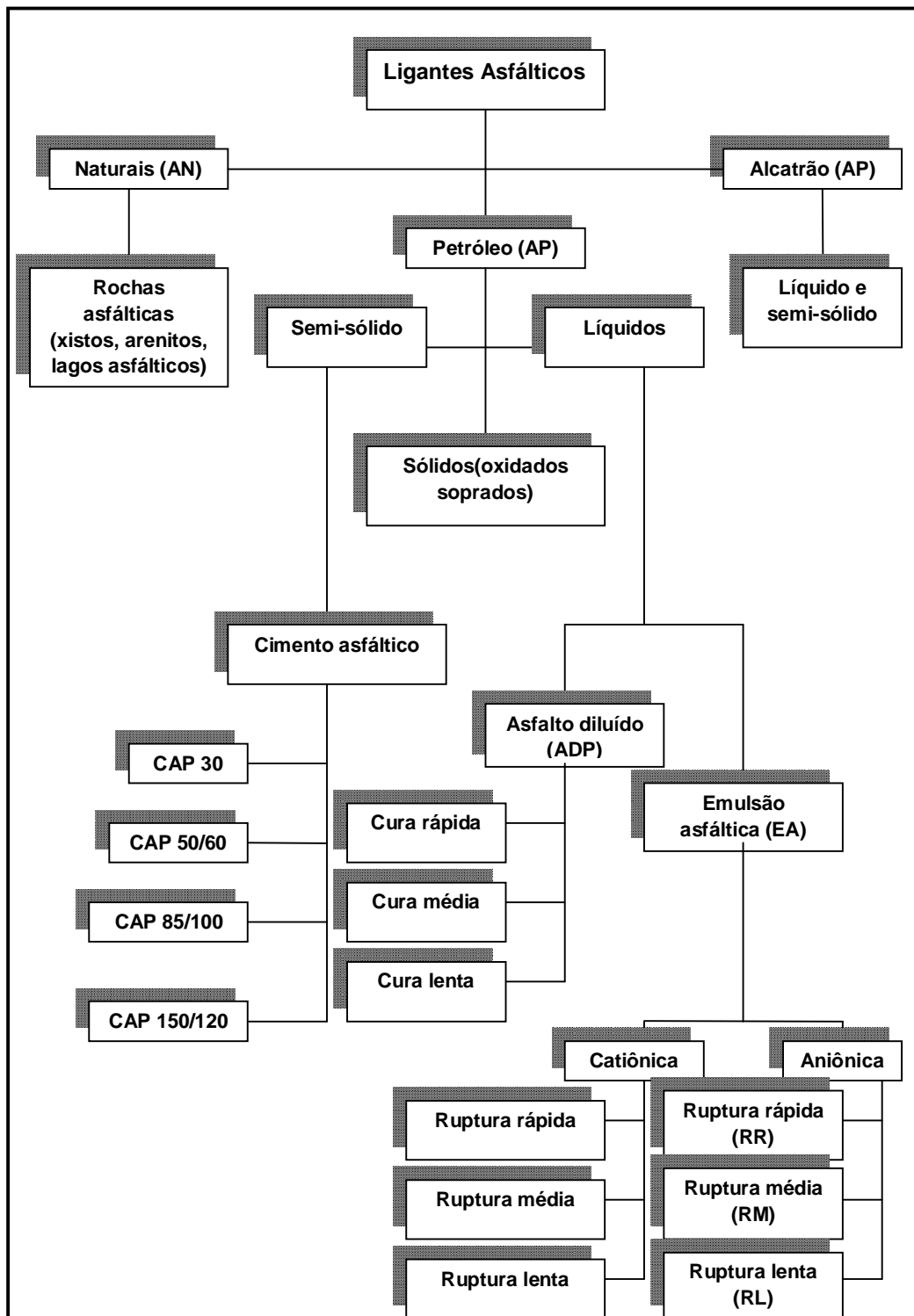


FIGURA 04: Diagrama da classificação dos ligantes asfálticos segundo o DNER
 FONTE: Mothé (2009)

2.2.2.1 Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP)

É uma designação que determina a classificação do asfalto de acordo com as suas propriedades físicas (viscosidade e penetração), a fim de atender a critérios comerciais com o objetivo de assegurar o bom desempenho do material em sua aplicação. A sigla CAP – Cimento Asfáltico de Petróleo é seguida de um identificador numérico. Esta relação é determinada através dos ensaios de penetração e viscosidade, sendo que a penetração é determinada pelo ensaio com uma agulha padrão. Quanto maior a penetração da agulha na amostra de CAP, mais “mole” é o CAP. A viscosidade é calculada pelos resultados obtidos pelo ensaio que mede o envelhecimento do asfalto por oxidação e evaporação em estufa RTFOT (*Rolling Thin film oven test*) cuja relação é conhecida através da seguinte equação:

$$\text{* Razão de viscosidade} = \frac{\text{visc. a } 60^\circ\text{C após RTFOT ou TFOT}}{\text{visc. a } 60^\circ\text{C antes RTFOT ou TFOT}}$$

Basicamente, os CAP's são constituídos por 90 a 95 % de hidrocarbonetos e 5 a 10 % de heteroátomos (Oxigênio, Enxofre, Nitrogênio e metais - vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio) unidos entre si por ligações covalentes. Em geral, os CAP's brasileiros apresentam baixo teor de metais, enxofre e alto teor de nitrogênio, enquanto que os CAP's Árabes e venezuelanos apresentam alto teor de enxofre (LEITE, 1999).

Possuem propriedades de adesivo termoviscoelástico impermeável à água e pouco reativo. O CAP apresenta-se semi-sólido à baixas temperaturas, viscoelástico à temperatura ambiente e líquido em altas temperaturas. É quase totalmente solúvel no benzeno, tricloroetileno ou bissulfeto de carbono. Sua composição química tem grande influência no desempenho físico e mecânico das misturas asfálticas. Porém, sua maior influência ocorre nos processos de incorporação dos agentes modificantes, tais como os polímeros (BERNUCCI *et.al.*, 2008).

Um estudo realizado por Gastauer *et. al.* (2008) classifica os CAP's segundo a fonte do petróleo, cujas classes dividem-se em naftênicos e parafínicos, os quais podem ser verificados na Tabela 05, que apresenta os resultados da composição

química do CAP 50/70 de classe naftênica e parafínica, através do método SARA, que por sua vez, baseia-se na norma ASTM D4124.

Tabela 05 - Composição química do CAP 50/70

Composição química	Naftênico	Parafínico
Saturados (%)	7	3
Aromáticos (%)	55	60
Resinas (%)	20	21
Asfaltenos (%)	18	16
Índice coloidal	0,33	0,23
Parafina (%)		1,5

FONTE: Gasthauer (2008)

Até o ano de 2005 os CAP's eram separados em duas famílias de ligantes, especificados pela penetração e pela viscosidade absoluta. Por viscosidade, os CAP's eram divididos em: CAP-7, CAP-20 e CAP-40, o índice numérico corresponde ao início da faixa de viscosidade para cada classe. Outra portaria da ANP classificava os CAP's em função do ensaio padronizado de penetração, que por sua vez eram classificados em: CAP 30-45; 50-60; 85-100 e 150. Desta forma, quanto maior a penetração pela agulha padrão, "mais mole" é o CAP. Em julho de 2005, a ANP adotou uma nova especificação, unindo as duas especificações. O anexo 01 mostra a especificação dos CAP's adotada em Julho de 2005 pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. A qual está relacionada à viscosidade e ao ensaio de penetração.

Os conceitos dos ensaios estabelecidos e os métodos a que se referem nas especificações da ANP são descritos a seguir:

- a) **Ensaio de penetração:** conforme a ASTM D5, o conceito de consistência do asfalto está associado a valores de penetração. O ensaio consiste em determinar a profundidade, em décimos de milímetros, que uma agulha padrão penetra uma amostra de ligante asfáltico sob condições padronizadas;
- b) **Viscosidade cinemática:** é um ensaio realizado a altas temperaturas, o tempo de escoamento Newtoniano do ligante asfáltico é medido em segundos, usando um determinado volume de amostra à temperatura constante, em equipamentos denominados viscosímetros do tipo capilares, nos quais usa-se o método de ensaio normalizado segundo a ASTM D2170, cuja precisão do método é na faixa de 30 a 6000 cSt a 135 °C, ou do tipo Saybolt, cuja norma de referência é a ASTM E102, que utiliza uma faixa de temperatura entre 120 e 240 °C;
- c) **Ponto de amolecimento:** conforme a ASTM D36, determina a temperatura em que uma esfera de aço empurra um corpo de prova, que por sua vez é constituído por um disco de amostra em um anel metálico. Este ensaio determina a temperatura em que a amostra amolece, permitindo que a esfera empurre o disco até um ponto de referência;
- d) **Viscosidade absoluta:** conforme a ASTM D2171, especifica a viscosidade do ligante asfáltico a 60 °C, medida em viscosímetro a vácuo, cujo resultado é expresso em Poise. Este ensaio é semelhante ao da viscosidade cinemática que mede o tempo de escoamento, em segundos;
- e) **Efeito do calor e do ar:** conforme a ASTM D1754, simula as condições de usinagem do asfalto e os resultados obtidos, permitem avaliar a presença de frações de óleos mais leves e/ou a oxidação sob aquecimento a 163 °C durante 5 h;
- f) **Ductilidade:** conforme a ASTM D113, determina a capacidade de um corpo de prova de material asfáltico, cortado de maneira normalizada em

alongar-se sem romper, quando submetido à tração em condições normalizadas;

- g) **Ponto de fulgor:** segundo a ASTM D92, é a indicação da temperatura-limite em que o CAP pode ser aquecido sem risco de inflamar-se quando em contato com a chama;
- h) **Solubilidade em tricloroetileno:** conforme a ASTM D2042, é um ensaio que determina o teor de impurezas de origem mineral, separando-as da fração do CAP que age como ligante, sendo esta solúvel em tricloroetileno;
- i) **Índice de suceptibilidade térmica:** é um método desenvolvido por Pfeiffer Van Dormal e expressa a variação da consistência em relação à temperatura na faixa de serviço dos pavimentos.

2.2.2.2 Asfalto Diluído de Petróleo (ADP)

Conhecido também como “*cutback*”, são produzidos pela adição de um diluente volátil, geralmente nafta, querosene ou gasolina, com o objetivo de reduzir temporariamente sua viscosidade, facilitando a aplicação, exigindo temperaturas menores do que às aquelas exigidas para a aplicação do cimento asfáltico de petróleo. Após a aplicação, os diluentes evaporam. A esta evaporação, denomina-se “cura”.

Conforme a DNER ES 306/97, o principal uso do asfalto diluído em pavimentação relaciona-se ao serviço de imprimação de base de pavimentos, bem como em serviços de tratamento superficial. Porém, há uma tendência cada vez maior da redução do seu emprego, devido aos problemas relacionados à segurança e meio ambiente por causa da emissão de hidrocarbonetos orgânicos voláteis – VOC’s. (BERNUCCI *et.al.*, 2008). Os Anexos 02 e 03 mostram as especificações da ANP para os asfaltos diluídos de petróleo de Cura Rápida e Cura Média.

2.2.2.3 Emulsão Asfáltica de Petróleo (EAP)

A emulsão é definida como uma mistura heterogênea entre dois ou mais líquidos imiscíveis, porém, quando mantidos em suspensão por meio de agitação ou por adição de um agente emulsificante, formam uma mistura estável (ABEDA, 2002). A Figura 05 apresenta o esquema de produção de emulsão asfáltica.

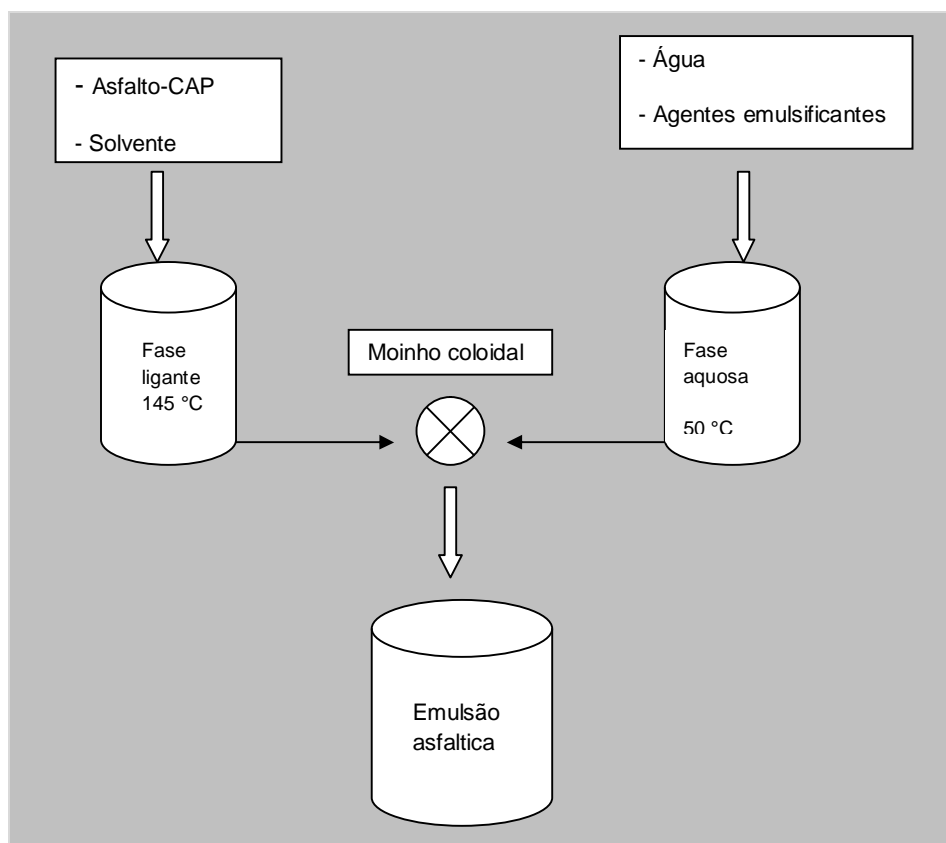


FIGURA 05: Esquema de produção de emulsão asfáltica
 FONTE: adaptado de ABEDA (2002)

Conforme Bernucci *et.al.* (2008), os dois líquidos presentes na mistura das emulsões asfálticas (EAP) são asfalto e água, as quais representam uma classe particular de emulsão óleo-água, tendo a fase “óleo” com alta viscosidade e os materiais não formam uma emulsão pela simples mistura entre ambos, sendo necessária a utilização de um agente emulsificante, para garantir a estabilidade da solução. Além disso, usa-se agitação mecânica em equipamentos denominados moinhos coloidais, que transforma o asfalto em pequenas partículas ou glóbulos. A proporção entre óleo e água é normalmente de 60 % de óleo para 40 % de água. A

estabilidade da emulsão pode durar de semanas até meses, dependendo da sua formulação. As emulsões podem apresentar cargas de partícula positiva ou negativa, o que determina o tipo da emulsão, catiônica ou aniônica. Os agentes emulsificantes têm como função, reduzir a tensão superficial, permitindo que os glóbulos de asfalto permaneçam em suspensão na água por algum tempo, evitando assim que as partículas se reagrupem, fenômeno caracterizado como coalescência. Possui dois componentes com afinidades diferentes com a água e com o óleo, os quais são responsáveis pelas cargas elétricas finais apresentadas pela EAP. Por este motivo, o ensaio de carga de partícula é importante, pois determina o desempenho do produto na pavimentação.

A Figura 06 mostra de maneira simplificada, a interação ou ruptura da emulsão, com caráter catiônico e é representado pelas esferas com sinal positivo (+) e o agregado, no exato momento em que estes entram em contato durante a pavimentação. A ruptura também recebe o nome de “cura”.

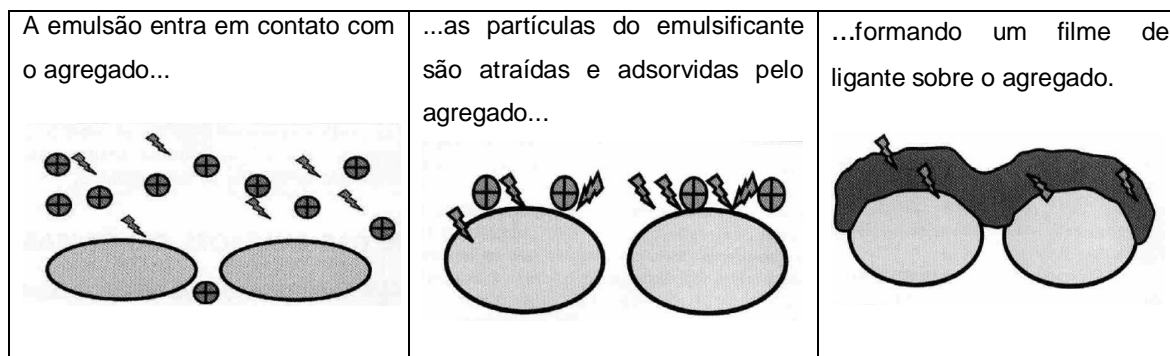


FIGURA 06: Ruptura da emulsão asfáltica.
FONTE: adaptado de ABEDA (2002)

Conforme ABEDA, (2010) alguns exemplos de agentes mais utilizados como emulsificantes são: o sulfato de sódio, que produz emulsões aniônicas e as aminas, que produzem emulsões catiônicas. Dado o elevado desempenho nos serviços de pavimentação. É possível produzir também emulsões sem carga elétrica, que são denominadas não-iônicas.

O uso da emulsão consiste em provocar a ruptura ou a quebra do equilíbrio frágil da mistura óleo-água, deixando os glóbulos livres para agruparem-se, resultando na reconstituição do asfalto residual, que se possível, deve ser igual ao

original antes da emulsificação. As designações das classes das emulsões brasileiras são feitas em função:

- a) do tempo necessário para que ocorra a ruptura, que pode ser, rápida, média ou lenta;
- b) do teor de asfalto contido na mesma;
- c) da carga iônica.

De acordo com a resolução CNP 07/88, as características das emulsões estão especificadas conforme o anexo 04.

2.2.2.4 Asfaltos oxidados ou soprados de uso industrial

Segundo Leite (1999) são asfaltos aquecidos e submetidos a ação de uma corrente de ar, com o objetivo de modificar as suas características normais, principalmente o ponto de amolecimento. Seu uso tem aplicações industriais em películas protetoras e impermeabilizantes. Este tipo de asfalto é menos dúctil e apresenta maior resistência às variações de temperatura. Os requisitos dos asfaltos soprados para impermeabilização são especificados pela norma ABNT NBR 9910/2002.

2.2.2.5 Asfaltos modificados (AMB ou AMP)

Para ampliar a resistência dos pavimentos, os CAP's podem ser modificados pela adição de asfaltos naturais como gilsonita (EUA), asfaltita (Argentina) e o asfalto natural da ilha de Trinidad. Ou também pela adição de filer (cal, cimento, sílica, etc.), pela adição de fibras, como as de vidro, fibras celulósicas, poliméricas e asbestos. Ou pela adição de enxofre elementar. Atualmente emprega-se modificação por adição de polímeros, tais como o SBS, SBR, EVA, etc. e a adição de borracha moída de pneus (MAGALHÃES, 2004).

2.2.2.6 Agentes rejuvenescedores (AR)

São produtos especialmente formulados para o uso em reciclagem de pavimentos (em usina ou *in situ*). A reciclagem, por sua vez é uma técnica que visa a reutilização dos agregados e ligantes do revestimento antigo. O agente rejuvenescedor tem a função de reduzir a viscosidade e repor os compostos aromáticos e resinas do ligante, recompondo as suas características originais de ductilidade e consistência, ou as suas propriedades reológicas perdidas através do envelhecimento ao longo do tempo de uso do pavimento (BETUNEL, acessado em 08/08/10).

2.2.3 Misturas asfálticas

2.2.3.1 CBUQ - Concreto Betuminoso Usinado a Quente

É um tipo de mistura asfáltica composta de agregados e ligante asfáltico, realizada em usina estacionária e transportada posteriormente em caminhão até a obra de pavimentação, onde é lançada por equipamento apropriado, denominado vibro - acabadora. Em seguida é compactada até atingir um grau de compressão tal que resulte num arranjo estrutural estável e resistente. As misturas usinadas a quente distinguem-se em vários tipos, de acordo com o padrão granulométrico empregado e as exigências de características mecânicas em função da sua aplicação (BERNUCCI, *et.al.*, 2008).

Um dos tipos mais utilizados no Brasil é o concreto asfáltico, que é uma mistura constituída de agregados gráudo e miúdo, material de enchimento, cimento asfáltico e ligante betuminoso, misturados em usina apropriada, espalhada e comprimida à quente. Os agregados que compõem o concreto asfáltico devem apresentar granulometria contínua e bem graduada. O concreto asfáltico é empregado na construção de pavimentos flexíveis com diversas finalidades, recebendo designações específicas de acordo com a utilização, que pode ser em:

- a) camada de rolamento ou revestimento (capa);
- b) camada de ligação (*binder*);
- c) camada de nivelamento;
- d) camada de base.

A razão fundamental desta divisão é o emprego de misturas mais econômicas, quer pelo emprego de agregados com diâmetros maiores, ou para empregar misturas mais abertas e conseqüentemente com menor quantidade de finos (PINTO, 2010).

2.2.3.2 Lama Asfáltica

Segundo a norma DNER ES 314/97, a lama asfáltica é uma mistura de consistência mais fluída, constituída pela associação de agregado mineral, material de enchimento (*filler*), emulsão asfáltica e água, uniformemente misturado e espalhado sobre uma superfície previamente preparada à temperatura ambiente. Geralmente é aplicada na manutenção de pavimentos especialmente nos revestimentos com desgaste superficial e pequeno grau de trincamento, sendo, neste caso, um elemento de impermeabilização e rejuvenescimento para pavimentos usado em ruas e vias secundárias. Deve-se evitar a sua aplicação em dias chuvosos.

O ligante betuminoso ou emulsão asfáltica empregados na lama asfáltica, podem ser de natureza aniônica de ruptura lenta (LA-1 ou LA-2), catiônicas de ruptura lenta (LA-1C, LA-2C ou RL-1C) e emulsão asfáltica especial (LA-E) além de asfaltos emulsionados especiais, aos quais são adicionados aditivos para retardar ou acelerar a ruptura da emulsão na lama asfáltica.

Quanto à natureza do agregado, podem ser empregados na mistura de lama asfáltica: areia, agregado miúdo, pó-de-pedra ou mistura de ambos. Suas partículas devem ser resistentes e apresentar moderada angulosidade, livre de torrões, de argila e de substâncias nocivas.

O material de enchimento (ou *filler*) deve ser constituído por materiais finamente divididos, assim como: o cimento *Portland*, a cal extinta, pós calcários, etc. O *filler*, quando aplicado deve estar seco e isento de grumos. Para promover a consistência adequada, é adicionada água, livre de impurezas que possam comprometer a ruptura da emulsão.

O Anexo 05 mostra a especificação brasileira vigente de emulsões para aplicações em lama asfáltica, que misturadas ao agregado miúdo, servem para a recuperação funcional de pavimentos (BERNUCCI *et.al.*,2008).

2.3 Pavimentação Asfáltica

O pavimento de uma rodovia é uma superestrutura constituída por múltiplas camadas de diversas espessuras, inserida sobre a superfície de terraplanagem, destinada técnica e economicamente a resistir aos esforços originados pelo tráfego de veículos e as intempéries e a propiciar aos usuários, melhoria nas condições de rolamento com conforto, economia e segurança (DNIT,2006).

Os pavimentos asfálticos são formados por quatro camadas: revestimento ou capa de rolamento, base, sub-base e reforço do sub-leito, sendo o revestimento ou capa de rolamento composto por uma mistura de agregados e ligantes asfálticos que podem ser a lama asfáltica ou o cimento asfáltico, usinado a quente. A base, sub-base e reforço do sub-leito são compostos por agregados rochosos, oriundos de pedreiras, a partir de cascalho natural ou de solos depositados. A estrutura que compõe o pavimento asfáltico é mostrada em corte transversal na Figura 07 (BERNUCCI *et.al.*,2008).

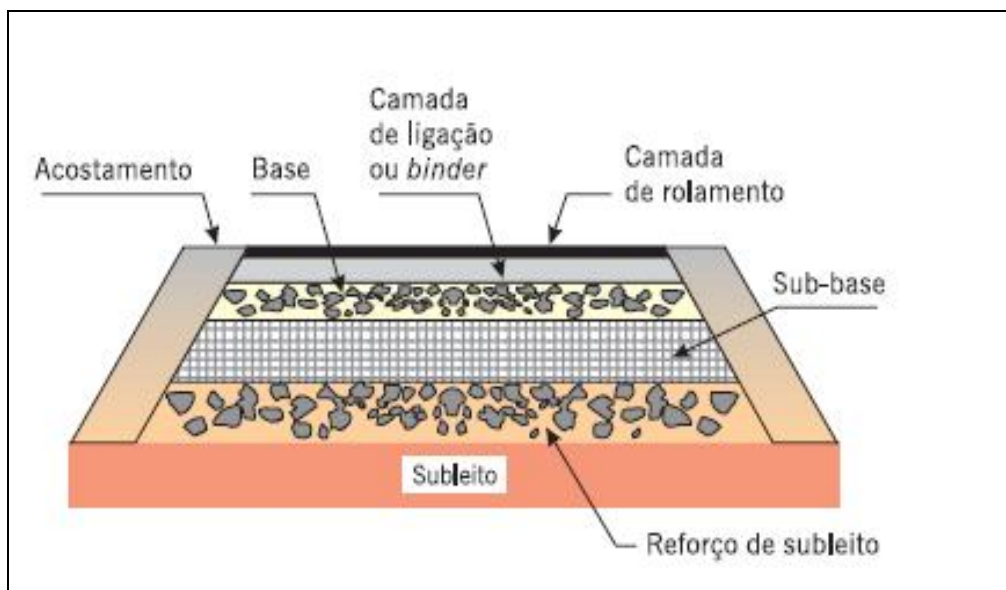


FIGURA 07: Asfalto em corte transversal
 FONTE: Bernucci *et.al.*(2008)

2.3.1 Classificação dos Pavimentos

O pavimento asfáltico é uma estrutura constituída por diversas camadas, porém, há certa dificuldade em se encontrar um termo que defina a estrutura como um todo. Geralmente é adotada a Terminologia Brasileira TB-7 da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT, que descreve os tipos pavimentos como: (SENÇO,1997).

- a) pavimentos rígidos: são aqueles em que o revestimento tem uma elevada rigidez em relação às camadas inferiores e absorve praticamente todas as tensões provenientes das cargas aplicadas, por exemplo: pavimento constituído por lajes de concreto e cimento *Portland*;
- b) semi-rígido: apresenta uma base cimentada por um aglutinante com propriedades cimentícias, por exemplo: uma camada de solo cimento revestida por uma camada asfáltica;
- c) pavimentos flexíveis: é aquele em que todas as camadas sofrem uma significativa deformação elástica sob a carga aplicada, portanto, a carga se distribui em parcelas aproximadamente equivalentes entre as camadas,

por exemplo: pavimento constituído por uma base de brita (graduada, macadame) ou base de solo pedregulhoso revestido por uma camada asfáltica.

De modo geral, os pavimentos são compostos por base, sub-base e revestimento, estas camadas podem ser classificadas como (DNIT, 2006):

2.3.1.1 Base

A base é a camada destinada a resistir aos esforços verticais oriundos do tráfego e distribuí-los. É uma das partes que compõem o pavimento, juntamente com o revestimento, sendo que a base poderá ser ou não completada pela sub-base e pelo reforço do subleito. É um termo genérico usado para o material instalado antes da pavimentação asfáltica. É composta por pedras trituradas ou materiais asfálticos cuja granulometria pode variar de 7,5 a 10,2 cm, para caminhos em áreas residenciais e 46 cm ou mais para áreas e estacionamentos ou ruas. O tipo e a quantidade exata do material a ser colocado na base são determinados durante a fase do projeto da pavimentação por meio de cálculos específicos. Os erros nesta fase podem ocasionar falhas na estrutura final do pavimento, o qual funciona como uma estrutura monolítica, sendo que todas as camadas estão interligadas entre si, caso uma delas apresente menor resistência em relação às demais, irá afetar a estrutura como um todo (SENÇO, 1997; NAPA, 2010) e pode ser classificada conforme seu tipo em (SENÇO, 1997):

a) Base Rígida:

- concreto de cimento;
- macadame de cimento;
- solo cimento.

b) Base Flexível:

- base de solo estabilizado;
- base de macadame hidráulico;

- base de brita granulada;
- base de macadame betuminoso;
- bases de paralelepípedo e de alvenaria poliédrica (por aproveitamento);
- outros.

2.3.1.2 Sub-base

A sub-base é a camada complementar à base, usada quando, por circunstâncias técnicas e econômicas, não for aconselhável construir a base diretamente sobre a regularização ou reforço do subleito. Segundo a regra geral, com exceção dos pavimentos de estrutura invertida, o material constituinte da sub-base deverá ter características tecnológicas superiores às do material de reforço; por sua vez, o material da base deverá ser de melhor qualidade que o material da sub-base (SENÇO, 1997; NAPA, 2010).

2.3.1.3 Subleito

O subleito é o terreno de fundação do pavimento. Se a terraplanagem é recente, o subleito deve apresentar as características geométricas definitivas. No caso de uma estrada de terra já em uso por algum tempo e que se pretende pavimentar, o subleito apresenta a superfície irregular devido ao tempo de uso e a conservação. Em qualquer caso, apenas a camada mais próxima da superfície é considerada subleito, pois à medida que se aprofunda no maciço, as pressões exercidas são reduzidas a ponto de serem consideradas desprezíveis (NAPA, 2010).

2.3.1.4 Camada de imprimação

A camada de imprimação é responsável pela adesão entre a base e a camada de rolamento do asfalto, sendo que a aderência exerce papel fundamental

para a integridade estrutural do pavimento. Consiste na aplicação de uma camada de material asfáltico ou pintura betuminosa sobre a superfície da base concluída, antes da execução do revestimento, a qual tem a finalidade de aumentar a coesão da superfície da base pela penetração do asfalto, fixar as partículas soltas, impermeabilizar a base, evitando a penetração de água, que pode atravessar o revestimento e promover condições de aderência entre a base e o revestimento. Em casos especiais, pode também ser aplicada entre a sub-base e a base. A pintura de ligação, também conhecida como imprimadura ligante, tem função específica de promover a aderência entre o revestimento asfáltico e a camada subjacente e impermeabilizar a base ou camada subjacente ao revestimento.

Quanto aos materiais utilizados, predominam os asfaltos diluídos de petróleo e as emulsões asfálticas com baixa viscosidade para facilitar a penetração do ligante entre os vazios da base compactada. São utilizados os ADP's - asfaltos diluídos de petróleo de cura média (CM-30 e CM-70) aquecidos a 150 °C, porém nos serviços de imprimação e pintura de ligação são indicados os seguintes ligantes asfálticos (ABEDA, 2002):

a) Para imprimaduras:

- CM-30 e CM-70;

b) Para pinturas de ligação:

- emulsões de ruptura rápida: RR-1C e RR-2C;

- emulsões de ruptura média: RM-1C e RM-2C;

- emulsões de ruptura lenta: RL-1C;

- asfalto diluído CR-70, que não se aplica à superfícies betuminosas.

A interação entre a pintura de ligação e a camada de agregado compactado da base pode ser observada na Figura 08.

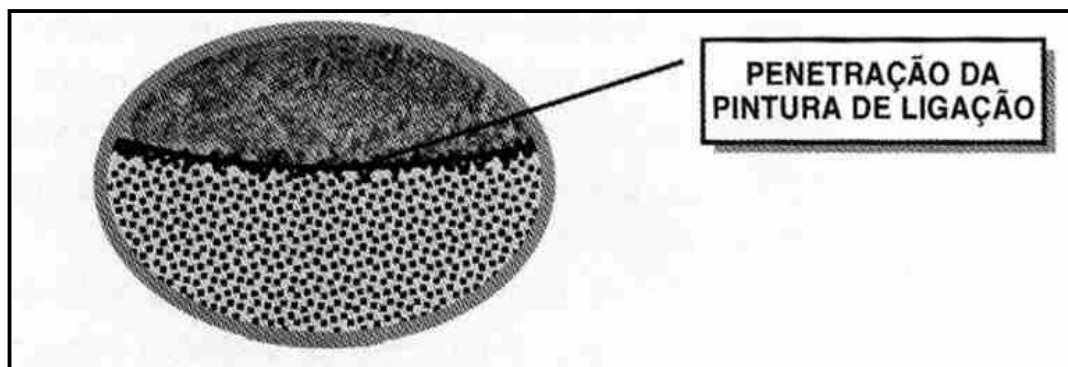


FIGURA 08: Interação entre a pintura de ligação e a base
 FONTE: ABEDA (2002)

2.3.1.5 Revestimento asfáltico

O revestimento asfáltico é também conhecido por capa de rolamento, ou simplesmente capa. É a camada, tanto quanto possível impermeável, que recebe diretamente a ação do tráfego destinada a melhorar a superfície de rolamento quanto às condições de conforto e segurança, além de resistir ao desgaste aumentando a durabilidade da estrutura, é considerado a camada mais nobre do pavimento, evidentemente, a sua espessura não pode servir como parâmetro que venha a reduzir sua resistência, pois representa uma parte do pavimento constituída de material apto a garantir eficiência do seu comportamento.

Podem ser rígidos ou flexíveis. Nos revestimentos rígidos os materiais constituintes são os mesmos das bases rígidas, capazes de resistir aos esforços horizontais e distribuir esforços verticais para a sub-base. Já os revestimentos flexíveis são compostos por materiais betuminosos, onde o aglutinante utilizado é o betume, tanto sob a forma de alcatrão ou de asfalto (PINTO, 2010).

São exemplos de revestimentos rígidos, os paralelepípedos rejuntados com cimento e revestimento de concreto de cimento. Como revestimento flexível podemos citar o CBUQ - concreto betuminoso ou concreto betuminoso usinado a quente; o pré misturado a quente e o pré misturado a frio (SENÇO, 1997).

2.3.2 Tratamentos superficiais

Os tratamentos superficiais consistem na aplicação de uma ou mais camadas de agregado unidas por ligantes betuminosos, que podem ser de penetração direta ou invertida, dependendo da posição que a camada de ligante é colocada. Em ambos os casos, os tratamentos superficiais podem ser simples, duplo, triplo ou quádruplo, dependendo do número de camadas de agregado e de ligantes utilizados em cada caso (ABEDA, 2002). A Figura 09 mostra a aplicação de agregado misturado ao ligante asfáltico, que corresponde ao tratamento superficial.

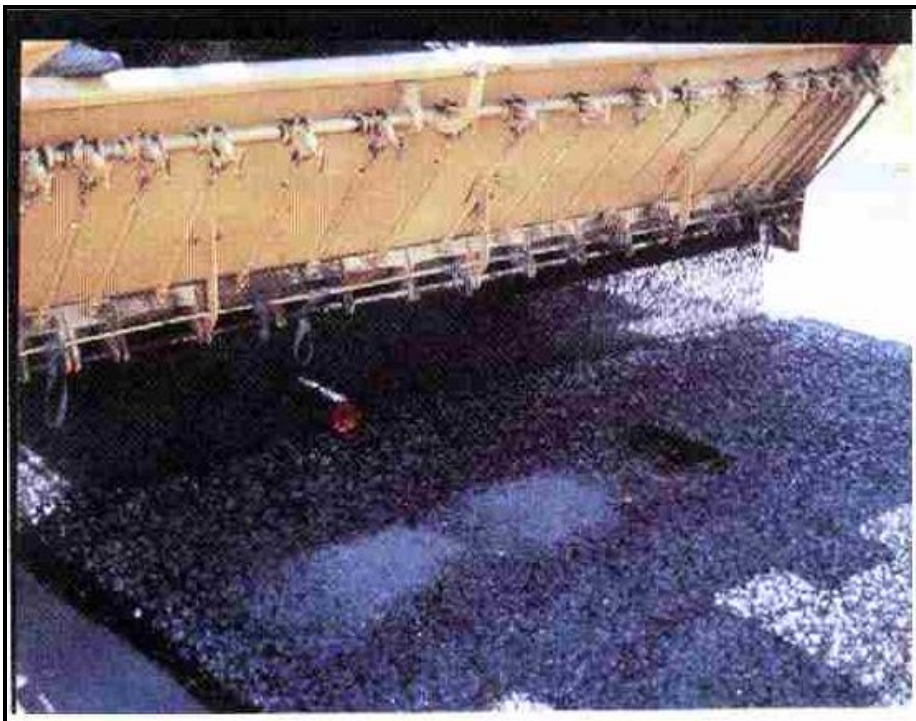


FIGURA 09: Distribuidor de mistura para tratamento superficial
FONTE: ABEDA (2002)

2.4 Agregados

Os agregados são materiais inertes, granulares, de composição mineral, tais como areia, pedregulho, conchas, escória e pedra britada, sem forma e dimensões definidas, com propriedades adequadas na composição de camadas ou misturas para utilização nos mais diversos tipos de obras. Quando misturado a um material cimentante constitui argamassa ou concreto, ou isoladamente é usado em camadas de base ou lastros ferroviários. Neste caso o interesse maior é pelos agregados utilizados nos serviços de pavimentação, onde são empregados nas misturas betuminosas. São resultantes de rochas fragmentadas em britadores, seixos rolados encontrados nos leitos dos rios, em jazidas resultantes de alterações de rocha e de escórias de alto-forno.

Durante a mistura asfáltica, ocorrem interações resultantes de forças eletrostáticas dipolo-dipolo e *Van der Waals* entre os componentes do asfalto e a superfície do agregado, criando uma interface entre esta superfície e o constituinte mais polar. Os compostos asfálticos possuem heteroátomos de enxofre, nitrogênio ou oxigênio, que são sítios ativos competitivos. Diferentes métodos são usados para medir a energia de adsorção, os quais podem indicar que está ocorrendo adsorção química ou física. A química do agregado desempenha um papel chave na adesão. Cada agregado tem um tipo específico de composição mineralógica, uma história e uma química única de superfície. As propriedades eletro cinéticas assim como a doação e o recebimento de elétrons dos agregados variam de acordo com a espécie ativa do metal presente na superfície do agregado. A avaliação das interações entre asfalto e agregado mostra que a química do agregado influencia muito nas interações com os ligantes, por exemplo: camadas de poeira que se depositam naturalmente na superfície do agregado podem enfraquecer as ligações químicas provocando falhas de coesão (CURTIS, ENSLEY e EPPS, 1993).

Os agregados sempre representam o maior volume em relação aos demais componentes nos sistemas em que fazem parte e, nas misturas betuminosas, sua participação é ainda maior (SENÇO, 1997).

A Tabela 06 apresenta a classificação das rochas quanto às suas características para a obtenção dos agregados.

Tabela 06 - Rochas utilizadas para obtenção de agregados

Rocha	aspecto	Peso específico (kg/m³)	Absorção de água	Resistência à compressão (kg/m²)	Resistência ao intemperismo
Granito	Granular superfície áspera, leucocrático	2660	< 0,5 %	1500	Boa
Diorito	Granular, superfície áspera, leuco-mesocrático.	2800	< 0,5 %	1500	regular
Gabro	Granular	2900	< 0,5 %	1800	Regular
Sienito	Granular, superfície áspera, leuco-mesocrático.	2800	< 0,5 %	1500	Boa
Diabásio	Granular, superfície áspera, leuco-mesocrático.	2900	< 0,5 %	2000	Boa
Basalto	Granulação fina, às vezes vesicular	3000	< 1,0 %	2000	Boa
Gnaisse	Minerais orientados, leucocrático	2650	Muito variável	1200	Boa
Calcário	Granulação fina ou média	Variável	Muito variável	variável	Boa
Quartzito	Ligeiramente brilhante, áspero ou liso, branco	2500	< 1,0 %	2000	Ótima
Arenito	Arenoso, superfície áspera ou lisa, de acordo com om cimento	2500	Muito variável	1000	Com cimento silicoso, boa.

Fonte: SENÇO (1997)

2.5 Questão Ambiental relacionada às obras de Pavimentação

Assim como as obras de infraestrutura rodoviária têm características peculiares sob o aspecto ambiental por serem fundamentais como indutoras do desenvolvimento econômico, que também produzem modificações ambientais significativas. Portanto, o exame dos impactos ambientais tem por objetivo avaliar desde o início os danos potenciais causados ao meio ambiente, de forma a evitar ou mitigar os seus efeitos. Caso não sejam corretamente avaliados, podem provocar danos irreversíveis em nível local e regional em médio e longo prazo (DNIT, 2006).

Dentre as emissões gasosas originadas na aplicação do asfalto a quente destacam-se o metano, dióxido de enxofre, monóxido de carbono e dióxido de nitrogênio, além de solventes aromáticos, tais como o BTX (benzeno, tolueno e xileno), porém, as mais preocupantes são os HPA's (hidrocarbonetos policíclicos aromáticos) dada a sua ação carcinogênica (LOPES, 2008).

O *Federal Highway Administration* - FHWA (2005) menciona os VOC's (*Volatile Organic Compounds*) e HAP's (*Hazardous Air Pollutants*) como principais poluentes e conclui que estão relacionados ao tipo de solvente ou diluente utilizado, a quantidade de petróleo destilado usado, o tipo de diluente e o tempo de exposição são os principais fatores que influenciam no teor de VOC's emitidos, pode-se assumir que (KELLER e BOHN, 1978):

- a) 70 % em massa dos solventes evaporados são provenientes de asfalto diluído de cura média-CM;
- b) cerca de 25 % em massa dos solventes evaporados são provenientes de asfalto diluído de cura lenta-CL;
- c) 75 % em massa dos solventes volatilizados por asfaltos diluídos de cura rápida (CR) ocorrem no primeiro dia após a aplicação;
- d) 90 % em massa dos solventes volatilizados por asfaltos diluídos de cura rápida (CR) ocorrem durante o primeiro mês de aplicação;
- e) 95 % em massa dos solventes volatilizados pelos asfaltos diluídos de cura rápida (CR) ocorrem nos três a quatro meses após a aplicação.

Considera-se que a evaporação em asfalto diluído de cura média (CM) ocorre de forma mais lenta sendo que neste tipo de asfalto:

- a) aproximadamente 20 % do solvente evaporam no primeiro dia após a aplicação;
- b) 50 % do solvente evaporam durante a primeira semana;
- c) 70 % do solvente evaporam depois de três a quatro meses após a aplicação.

Não foram considerados os resultados obtidos pelo teste com o asfalto diluído de cura lenta (CL), embora acredita-se que a porcentagem de poluentes emitidos seja consideravelmente menor em relação aos casos anteriores, considerando-se que o tempo de cura é mais longo.

As operações de pavimentação também são consideradas fontes poluidoras conforme a norma DNIT 070/2006 PRO, que descreve unidades fixas, canteiro de obras, instalações industriais e unidades móveis como equipamentos e veículos em geral. Segundo esta norma, as operações em usinas de asfalto a quente englobam:

- a) estocagem, dosagem, peneiramento e transporte de agregados frios;
- b) transporte, peneiramento, estocagem e pesagem de agregados quentes;
- c) transporte e estocagem de *filler*;
- d) transporte, estocagem e aquecimento de óleo combustível e cimento asfáltico.

A Tabela 07 mostra a classificação dos agentes poluidores e suas respectivas fontes poluidoras:

Tabela 07 - Agentes e fontes poluidoras

Agente poluidor	Fontes poluidoras
Emissão de partículas	A principal fonte é o secador rotativo. Outras fontes são: peneiramento, transferência e manuseio de agregados, balança, pilhas de estocagem, tráfego de veículos e vias de acesso.
Emissão de gases	Combustão de óleo: óxido de enxofre, óxido de nitrogênio, monóxido de carbono e hidrocarbonetos; Misturador de asfalto: hidrocarbonetos; Aquecimento de cimento asfáltico: hidrocarbonetos; Tanques de estocagem de cimento asfáltico e de óleo combustível: hidrocarbonetos.
Emissões fugitivas	As principais fontes são as pilhas de estocagem ao ar livre, carregamento de silos frios, vias de tráfego, áreas de peneiramento, pesagem e mistura.
Obs. São consideradas emissões fugitivas quaisquer lançamentos ao meio ambiente, sem passar primeiro por alguma chaminé ou duto projetados para corrigir ou controlar seu fluxo.	
FONTE: DNIT (2006)	

2.5.1 Compostos Orgânicos Voláteis - VOC'S

A contaminação atmosférica pode ser definida como uma condição que é desenvolvida quando certas substâncias já presentes na atmosfera alcançam concentração acima do seu nível normal. Tais substâncias podem ser compostos químicos naturais ou artificiais, que estão presentes na atmosfera sob a forma de gases, gotículas ou partículas sólidas (NAGAMATO, *et.al.*, 2010).

A identificação de uma fonte poluidora depende antes de tudo, de referenciais que definam quais agentes poluidores e seus efeitos sobre homens, animais, vegetais e outros materiais, assim como os critérios para medir a frequência de ocorrência dos poluentes e seus efeitos (PASTORELLO, 2008).

Os VOC's constituem uma classe muito importante de poluentes atmosféricos encontrados na natureza ao nível do solo em todos os centros urbanos

e industriais. Tais compostos reagem fotoquimicamente na atmosfera formando uma névoa popularmente conhecida por “*Smog*”. Tem pressão de vapor a 20 °C menor que 101,3 kPa e maior que 0,13 kPa. São compostos orgânicos que têm ponto de ebulição menor ou igual a 250 °C (NAGAMATO, 2010 *apud* HARRISON, 1995).

Estão presentes na atmosfera como resultado de atividades humanas e processos biogênicos. Compreendem uma ampla variedade de gases contendo carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos), como os alcanos, alcenos, alcinos e aromáticos. Além destes, constituem outra classe importante de compostos, normalmente referidos como hidrocarbonetos não-metanos (HCNM) que incluem funções químicas com oxigênio, cloro, nitrogênio, enxofre e outros elementos.

Estes VOC's incluem os aldeídos, cetonas, ácidos orgânicos, álcoois e também os éteres e ésteres, furanos, nitrilas, nitratos orgânicos, alcanos e alcenos clorados, clorofluorcarbonos (CFC's) e hidroclorofluorcarbonos (HCFC's). Não pertencem a esta categoria, apenas o CO₂ e CO (BLAKE, 2003).

Os VOC's também são liberados por materiais sintéticos usados em revestimento como carpetes, tintas, vernizes, papéis de parede (plástico), etc. (SZULC, *et.al.*, 2006).

Constituem uma classe de poluentes atmosféricos provenientes da frota veicular, através da queima de combustíveis fósseis e das perdas evaporativas de alguns solventes, através de processos industriais e pela geração por processos metabólicos de alguns vegetais. Indiretamente, os VOC's podem acentuar a degradação do ozônio estratosférico, contribuir para o efeito estufa e na formação do ozônio troposférico. No Brasil, apesar dos efeitos adversos dos VOC's serem bem conhecidos, não há regulamentação para o controle das emissões dos mesmos (JUNQUEIRA, ALBUQUERQUE e THOMAZ, 2005).

Os hidrocarbonetos biogênicos e os de origem industrial estão ativamente envolvidos na química da atmosfera e as consequências das emissões destes compostos podem ser rapidamente resumidas (HARRISON, 1995):

- a) reagem rapidamente com ozônio e radicais hidroxila, formando, entre outros produtos o CO, e impactam diretamente na capacidade oxidante da troposfera;

- b) em áreas de alta concentração de NO_x , podem contribuir para a formação de ozônio em escalas regionais, influenciando, portanto, o processo de formação de oxidantes fotoquímicos;
- c) podem contribuir significativamente no aumento do efeito estufa;
- d) podem produzir ácidos orgânicos e contribuir na acidificação de áreas continentais remotas e rurais;
- e) estão envolvidos na geração de nitratos orgânicos, através do sequestro e subsequente reações com o NO_x e;
- f) podem conduzir a formação de aerossóis orgânicos e portanto, contribuir para a diminuição da visibilidade em escala regional.

A principal preocupação quanto à exposição da população a estas substâncias, está relacionada ao mal que podem causar a saúde, principalmente das crianças. Uma das principais fontes a que somos expostos são os solventes orgânicos, que têm potencial carcinogênico comprovado, face a sua ação no sistema nervoso central (SNC). Os solventes orgânicos, provenientes do refino do petróleo cru para uso industrial, comercial e doméstico, são largamente empregados nas indústrias químicas, farmacêuticas, de tintas e semi-condutores. Destacam-se pela sua periculosidade o benzeno, dissulfeto de carbono, tricloroetileno, estireno, tolueno e xileno, cujos limites de exposição estão descritos na Tabela 08, a qual teve como fonte o Manual de limites de exposição (TLV) para substâncias químicas e agentes físicos da *American Conference of Governmental Industrial Hygienists* publicado no ano de 2002 (CAPULLI e NOVELLO, 2007).

Tabela 08 - Caracterização dos VOC's – Limite de exposição e efeitos nocivos

Substâncias	Limites de percepção pelo odor	Pressão de vapor (40°C) kgf/cm ²	TLV/TWA TLV/STEL	Efeito crítico
Aromáticos mistos	20 ppm	0,089	300 ppm 500 ppm	Irritação das mucosas e vias respiratórias
Gasolina	-	0,600	300 ppm 500 ppm	Irritação, SNC
Nafta petroquímica	-	-	300 ppm -	Irritação, SNC
Querosene	1 ppm	-	14 ppm 14 ppm	Irritação, SNC, pele
Óleo diesel	-	-	100 mg/m ³	Irritação, pele
Xilenos (C ₈ H ₁₀)	20 ppm	0,077	100 ppm 150 ppm	Irritação
Tolueno (C ₇ H ₈)	-	0,043	50 ppm -	SNC
Benzeno (C ₆ H ₆)	-	0,010	0,5 ppm 2,5 ppm	Cancerígeno
Tricloroetileno (ClCH=CCl ₂)	-	0,46	50 ppm 100 ppm	SNC, dor de cabeça, fígado
Dissulfeto de carbono (CS ₂)	-	3,08	10 ppm	SCV, SN
Estireno (C ₆ H ₅ CH=CH ₂)	-	0,08	20 ppm 40 ppm	Neurotoxicidade, irritação, SNC

Nota: Limites de exposição segundo ACGIH – *American Conference of Governmental Industrial Hygienists*.

TLV/TWA (*Threshold Limit Value – Time Weighted Average*) valor de concentração ponderada para exposição por 8h/dia, 40h/semana sem efeitos nocivos;

TLV/STEL (*Threshold Limit Value – Short Term Exposure Limit*) Valor de concentração que se pode expor o ser humano repetidamente por curtos intervalos de tempo (15 minutos), no máximo quatro vezes ao dia, sem danos crônicos, irritação ou narcose.

FONTE: Capulli, Novello (2007)

Para avaliar as características dos compostos orgânicos voláteis em derivados de petróleo e produtos asfálticos foram realizados estudos como a quantificação e a caracterização dos compostos orgânicos voláteis em um centro urbano, por Junqueira e Albuquerque em 2005, através de coletas ativas e passivas dos gases emitidos e adsorvidos em resina Tenax TA, sendo os mesmos analisados por cromatografia gasosa com sistema de detecção FID, onde foram obtidos os perfis de 22 tipos de compostos presentes no ambiente monitorado, destacando-se o tolueno e o m e p-xileno.

Fernandes, *et.al.*(2007) avaliaram o comportamento dos ligantes asfálticos em relação aos HPA's e detectaram em frações de CAP, por ensaios cromatográficos e por microscopia de tunelamento, a presença de 8 HPA's, sendo 5 deles considerados tóxicos (naftaleno, acenafteno, fluoreno, antraceno e fluoranteno) e 3 considerados cancerígenos e mutagênicos (indeno[1,2,3,cd], pireno, dibenzo[a,h] pireno, benzo[g,h,i] perileno). Tais HPA's estão presentes nas operações de usinagem e aplicação dos ligantes asfálticos a quente. Dentre os compostos orgânicos voláteis estão o benzeno, etilbenzeno e xilenos (BTEX), que possuem efeito carcinogênico, neurotóxicos e mutagênicos (PASTORELLO, 2008).

A emissão de VOC's nas operações de carga, descarga e estocagem de derivados do petróleo em navios petroleiros, trens cargueiros e caminhões tanque, compõem o cenário das emissões geradas por operações de refino, carga e descarga, que no Brasil, gira em torno de 315 m³ de compostos voláteis liberados para a atmosfera diariamente, a partir das perdas por evaporação em tanques de teto fixo e flutuante, sendo que um dos principais focos de emissões atmosféricas são os braços de carregamento de navios e vagões férreos, que produzem um grande deslocamento volumétrico em curto espaço de tempo, entretanto, as tecnologias para reduzir as emissões atmosféricas nestas operações até o presente momento só são difundidas no Japão e na Europa. (CAPULLI e NOVELLO, 2007; TRUMBORE, 1999).

A formação dos VOC's nas operações envolvendo asfalto e/ou emulsões asfálticas dependem de vários fatores, tais como a temperatura de aplicação do asfalto, sua oxidação e a umidade do ar. Uma análise cromatográfica de uma camada asfáltica de CAP 50/70 com 30 mm de espessura, contendo cerca de 1100

g de asfalto foi realizada com o objetivo de caracterizar a presença de fumos (compostos voláteis) no asfalto pelo efeito da temperatura mostrou que a composição química dos vapores e fumos liberados pelo asfalto varia e depende do tipo de cru de petróleo utilizado, do tipo de asfalto, da temperatura de mistura durante o processamento e da temperatura usada para refazer o processo em laboratório, assim como das condições de aplicação em campo para pavimentação e impermeabilização (GASTHAUER *et.al.*2008).

Fernandes, *et.al.*, 2007 avaliaram a presença de HPA's em uma amostra de CAP brasileiro. A Tabela 09 traz a relação dos picos padrões analíticos de compostos orgânicos voláteis, onde se pode observar o tempo de retenção dos compostos extraídos do CAP.

Tabela 09 - Picos padrões analíticos presentes no CAP

Picos	Tempo de retenção	Área	Altura	Nome do composto
1	14,344	12769	8815	Naftaleno
2	18,684	30890	15228	Acenafteno
3	20,305	8187	3693	Fluoreno
4	23,807	10714	4196	Fenantreno
5	23,984	10331	3912	Antraceno
6	28,825	7871	2880	Fluoranteno
7	29,739	8237	3075	Pireno
8	35,493	3800	1178	benzo(a)antraceno
9	35,686	3198	995	Criseno
10	41,310	2116	581	Benzo(b)antraceno
11	41,447	1743	464	Benzo(k)antraceno
12	42,960	822	222	Benzo(a) pireno
13	48,827	1299	318	Indeno
14	49,111	1002	234	Dibenzo
15	50,018	1232	296	Benzo(g,h,i) perileno

FONTE: Fernandes, *et.al.* (2007)

2.5.2 Ligantes asfálticos como fontes de emissões

Assim, como o asfalto diluído de cura rápida, o *Cutback* (ou ADP) apresenta uma porcentagem em massa significativa de diluente e o uso deste tipo de asfalto, por sua vez produz contribui consideravelmente para o aumento das emissões atmosféricas, sendo que as perdas por evaporação no caso dos asfaltos de cura rápida são estimadas em 95 % em massa do diluente, enquanto que em um asfalto de cura média a perda por evaporação é de 70 % e em um asfalto de cura lenta apenas 25 % em massa de diluente são perdidos por evaporação (EIIP, 2001).

Os ligantes asfálticos obtidos a partir da destilação do petróleo têm a sua utilização mais intensa em serviços de pavimentação e necessitam ser misturados a solventes para reduzir a viscosidade e melhorar a aplicabilidade. Para melhorar as propriedades dos CAP's são também usados aditivos resultando em misturas resistentes às intempéries e às agressões impostas ao longo da sua vida útil (FERNANDES, *et.al.*,2007). Como diluente do asfalto, geralmente é usado o querosene ou a nafta. O querosene é uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, olefínicos e aromáticos (GUIMARÃES, 2003).

Combustíveis usados em aviação são misturas medianamente destiladas que têm composição química semelhante a do querosene, utilizado como principal solvente para o asfalto diluído de petróleo de cura média – CM30, contendo hidrocarbonetos C8-C17 nas proporções de 20 % de compostos aromáticos e 80 % de compostos alifáticos, a Tabela 10 mostra a composição química do querosene (PASTORELLO, 2008).

Tabela 10 - Composição química do querosene

Composição química	Teores (v/v)
Hidrocarbonetos allifáticos C8-C9	9 %
Hidrocarbonetos alifáticos C10-C14	65 %
Hidrocarbonetos alifáticos C15-C17	7 %
Hidrocarbonetos aromáticos	18 %

FONTE: Pastorello (2008)

A Tabela 11 apresenta as características físico-químicas do querosene de aviação, uma das principais fontes de emissões de VOC's em ambientes aeroportuários (PASTORELLO, 2008).

Tabela 11 - Características físico-químicas do querosene

Propriedades	Grandezas
Peso molecular	180
Densidade a 15 °C	0,775-840 kg/l
Pressão de vapor	0,52 mmHg (10 °C) a 1,8 mmHg (28 °C)
Faixa de ebulição	175-300 °C
Ponto de fulgor	38 °C
Limite inferior de explosividade	0,6 %

FONTE: Pastorello (2008)

Segundo o *Emission Inventory Improvement Program* – EIIP (2001), nos asfaltos reciclados as emissões de voláteis são bem menores em comparação ao asfalto diluído, já que o aquecimento aplicado ao mesmo serve para amolecer a camada de agregado ao asfalto não sendo adicionados diluentes em sua composição. Portanto, desde os anos 1980, inúmeras pesquisas sobre as propriedades mecânicas dos pavimentos asfálticos incluem materiais alternativos devido à importância atribuída às suas propriedades.

Em geral, a emulsão asfáltica tem um potencial mais baixo de emissões em comparação ao asfalto diluído de petróleo, podendo assim conter pouco mais de 12 % de solvente por volume de diluente. Para tanto, deve-se avaliar e considerar o

conteúdo de diluente e a composição da emulsão antes de coletar os dados para realizar o balanço das emissões para este tipo de obra.

Devido ao fato do uso do asfalto diluído ser restrito em alguns países do mundo com o objetivo de reduzir as emissões de VOC's, o uso da emulsão asfáltica tem ganhado popularidade. Mesmo considerando que a emulsão asfáltica contém menos diluente e emite menos VOC's na atmosfera, seu uso pode ser duas vezes menor que o asfalto diluído. Sendo assim, se houver alguma fração de VOC's ou HPA's, deve-se considerar a sua inclusão no balanço das emissões (EIIP,2001).

Estudos conduzidos em campo indicaram que a adição de polímeros (0,3 a 1 %) tem como resultado a acentuada redução (cerca de 90 %) na emissão de benzeno. Isto porque a fase polimérica dispersa na superfície do asfalto atua como uma camada protetora, minimizando drasticamente a emissão das substâncias (FERNANDES, *et.al.* 2007).

2.5.3 Saúde ocupacional dos trabalhadores envolvidos nas obras de pavimentação

A presença de compostos orgânicos voláteis, mesmo que em níveis considerados abaixo dos limites recomendados, pode levar ao aparecimento de sintomas em função da exposição crônica e dos efeitos acumulativos causados pelos agentes orgânicos (PASTORELLO, 2008).

A exposição às emissões de asfalto em pavimentação de ruas e estradas se dá tanto por gases e vapores, quanto por material particulado, sendo que todas estas formas são consideradas prejudiciais à saúde, principalmente a dos trabalhadores envolvidos nas obras de pavimentação. Nos materiais particulados, as partículas são minúsculas (na ordem de 2,5 μm ou menos), ficando alojadas nos alvéolos pulmonares, podendo provocar sérias infecções e até mesmo câncer. Estudos comprovam que os compostos químicos tóxicos conseguem diluir-se na região do alvéolo e passar para a corrente sanguínea. Nas obras de pavimentação de ruas e estradas, percebe-se a formação de uma nuvem azulada, que é uma mistura dos fumos de asfalto com os vapores do asfalto aquecido, que se forma

durante a aplicação do asfalto na pista. Quando estes vapores esfriam, condensam na forma de fumos, aos quais os trabalhadores ficam expostos (LOPES, 2008).

As questões ambientais não somente tratam da qualidade do ar ou da água, mas envolvem diretamente a segurança dos trabalhadores, e por sua vez está relacionada aos materiais perigosos utilizados nas obras de pavimentação (KELLER e BOHN, 1978).

Fernandes *et.al.* (2007) estudaram a importância do ligante asfáltico de petróleo CAP como fonte de contaminantes e relaciona tal efeito às altas temperaturas a que são submetidos na usina e na aplicação, bem como a incorporação de aditivos.

A Figura 10 mostra trabalhadores em uma obra de pavimentação urbana em um bairro na cidade Santos, litoral paulista, extraída do estudo de Guimarães, realizado em 2003. Onde se pode observar os trabalhadores expostos a uma poeira azulada, a qual é proveniente do aquecimento do asfalto e citada na literatura como “fumos” do asfalto. Também percebe-se a ausência do uso de EPI's, tais como, luvas e máscaras, assim como blusas de manga comprida que protejam a pele dos trabalhadores.



FIGURA 10: Trabalhadores de uma obra de pavimentação urbana
FONTE: Guimarães (2003)

Guimarães (2003) observou que os trabalhadores das obras de pavimentação, incluindo pavimentadores, motoristas de rolo compressor, motorista

de máquina aplicadora da camada asfáltica e dos caminhões basculantes e os aplicadores não utilizam protetores respiratórios e acabam por inalar substâncias tóxicas. Muitos agentes que se acumulam na pele dos trabalhadores podem causar doenças de pele e em longo prazo, câncer de pele (LOPES, 2008).

Segundo o *Resource Conservation and Recovery Act* – RCRA (1976), o cimento asfáltico é considerado um material perigoso. No entanto, o asfalto diluído de petróleo é citado como sendo mais prejudicial à saúde por utilizar diluentes e aditivos. O uso de agentes emulsificantes e melhoradores de emulsão também podem apresentar riscos à saúde. Outra questão preocupante e que afeta a segurança dos trabalhadores é o risco de incêndio, instabilidade e reatividade destes produtos. Os asfaltos de cura rápida (CR) e de cura média (CM) quando usados em imprimação, podem representar risco de incêndio, pois envolvem aquecimento do material com temperaturas acima do seu ponto de fulgor. O fogo começa pelo *Spray*, podendo-se estender pelo asfalto acumulado no tanque reservatório e atingir o veículo, destruindo-o. Portanto, aconselha-se aos distribuidores de asfalto, que mantenham seus equipamentos sempre limpos e livres de acúmulos de produto. (FHWA, 2005).

A Tabela 12 extraída do HMIRS (*Hazardous Materials Information Resource System*) e do NFPA (*National Fire Protection Association*) identifica os riscos oferecidos por materiais usados na aplicação da camada de imprimação e cobertura asfáltica. Os cimentos asfálticos modificados são comparados aos não modificados (KELLER e BOHN, 1978).

Tabela 12 - Classificação dos ligantes asfálticos conforme periculosidade

Material	Risco a Saúde	Risco de incêndio	Reatividade	Volatilidade (%)
LVOC-1	0	0	0	0
AE-P	0	2	0	10
EAP&T	3	1	0	ND
SS-1	1	0	0	0
CSS-1	1	0	0	0
MC-70	1	2	0	13-35
Asf.não modif.	2	1	0	Ignorado

Legenda:

LVOC: Low Volatile Organic Compounds; AE-P: Asphalt Emulsion Prime; AEP&T: Asphalt emulsion prime and tack; SS: Slow set; CSS: Cationic slow set; MC-70: Medium cure -70.

Graus de periculosidade: 0-mínimo; 1- quase imperceptível; 2- moderado; 3- alto; 4-extremo; ND-não detectado.

FONTE: Keller *apud* HMIRS/NFPA (2010)

Como pode-se verificar na Tabela 12, nenhum dos materiais apresenta reatividade. Porém, quase todos oferecem risco à saúde dos trabalhadores, com exceção do LVOC e AE-P, com relação à volatilidade a porcentagem de voláteis da emulsão asfáltica é bem menor em relação ao asfalto diluído de cura média CM-70, usado como parâmetro. Quase todos apresentam risco de incêndio. Este fator pode ser minimizado se os trabalhadores mantiverem precauções durante a aplicação da camada asfáltica.

A questão ambiental relacionada ao uso dos materiais asfálticos está muito em discussão atualmente. São encontradas em inúmeros estudos relacionados ao uso de produtos alternativos em substituição, ou como melhoradores das características do asfalto em relação à redução de poluentes atmosféricos, reciclagem de materiais e saúde ocupacional, dentre os quais podemos citar o estudo de Castro em 2003, que desenvolveu estudos para a aplicação de óleo de xisto como agente anti-pó em pavimentos de baixo tráfego, sendo este utilizado para o aproveitamento do óleo de xisto e como material alternativo para a redução dos poluentes. Este material é hoje aplicado em algumas cidades e é um dos produtos avaliados neste estudo, com relação à emissão de compostos voláteis.

O diagnóstico de uma usina de asfalto aponta as emissões atmosféricas como um fator a ser seriamente estudado, assim como outros fatores que contribuem para o bem estar da sociedade, como o nível de ruídos e o nível de poluentes no solo e na água e a segurança e saúde ocupacional dos trabalhadores envolvidos nesta atividade. Para tanto, deve-se acompanhar as atividades da cadeia produtiva destas empresas destacando as ações preventivas e corretivas e os possíveis impactos ambientais negativos proporcionando melhor desempenho em relação ao processo produtivo e aspectos de saúde e segurança ocupacional (FAGNANI, *et. al.* 2009).

Com o desenvolvimento da tecnologia, tem se buscado a aplicação de novas técnicas e de novos materiais nas práticas de engenharia. No âmbito da pavimentação, o estudo sobre a utilização de resíduos com potenciais para serem usados nas camadas granulares do pavimento é crescente. Isto se deve, em parte, à carência de materiais que apresentem, naturalmente, características aplicáveis e à produção crescente de resíduos (VASCONCELOS *et.al.*, 2009).

A incorporação de areia de fundição à matriz asfáltica é uma forma de aproveitamento do material gerado como resíduo da fundição de metais. Porém, são realizados estudos com o objetivo de atender às normas da legislação ambiental e alcançar bons níveis de resistência mecânica para uso deste material. Os resultados obtidos através de ensaios físicos e mecânicos indicam um potencial de aplicação deste material no CBUQ e ensaios de lixiviação e solubilização, apontam a possibilidade de aplicação do resíduo, sob o ponto de vista ambiental, nas obras de pavimentação (PEREIRA, 2004).

Com relação à redução de poluentes atmosféricos gerados durante e depois da pavimentação de ruas e estradas, muitas alternativas estão sendo estudadas, sendo que a que mais se destaca é o uso do resíduo de pneus incorporado à mistura asfáltica, que melhora a qualidade do asfalto, tornando-o flexível e resistente à rachaduras, diminui os ruídos e reduz o desprendimento de material particulado causados pelo atrito das rodas dos veículos em contato com o asfalto. Segundo o *Rubber Pavement Association* - RPA, a utilização de misturas contendo asfalto emborrachado tem apresentado desempenho superior às misturas convencionais (CAMEJO, 2005).

O asfalto reciclado apresenta-se como uma alternativa ecologicamente correta para a redução do consumo de matéria prima, tais como agregado e ligante asfáltico pela redução do desperdício destes materiais e também pela diminuição do impacto ambiental causado pela retirada dos agregados rochosos da natureza. O resíduo que é retirado do asfalto a ser recuperado é processado em uma câmara misturadora, onde são adicionados os ligantes, tais como a espuma de asfalto em temperatura ambiente. Depois, a mistura é espalhada sobre a pista, que tem o tráfego interrompido por menor espaço de tempo. Este processo ainda é pouco utilizado no Brasil, mas na Europa, 100 % das rodovias reaproveitam o asfalto (CAMEJO, 2005).

Conforme estudos da Concepa, (2007), a redução da temperatura de usinagem e compactação das misturas asfálticas, diminui a quantidade compostos volatilizados para o meio ambiente e cria desta forma, o conceito das misturas asfálticas mornas.

Macarrone (1995) e Santana (1993) estudaram as misturas frias, com o uso de asfalto espumado e emulsões asfálticas. Concluíram que as tecnologias com o uso de misturas mais frias têm menor impacto sobre o meio ambiente e embora tenham boa aceitabilidade em todo o mundo e boas propriedades mecânicas, as misturas a frio ainda não atingiram o mesmo desempenho em longo prazo que as misturas quentes.

2.6 Técnicas utilizadas em estudos para a caracterização dos VOC's em petróleo e asfalto

2.6.1 Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é um método muito usado para identificar e quantificar compostos orgânicos voláteis e semi-voláteis, na determinação da massa molecular e, em alguns casos, a composição elementar de compostos orgânicos desconhecidos, determinação estrutural de compostos em misturas complexas, sejam por combinação dos espectros com uma referência ou por interpretação do espectro principal. As principais aplicações são na quantificação de poluentes em águas potáveis e residuais, usando os métodos oficiais EPA; quantificação de drogas e outros metabólitos em amostras de sangue e urina ambos para fins farmacológicos ou em perícias; para a identificação de compostos orgânicos desconhecidos em resíduos perigosos, identificação de reações químicas por produtos orgânicos sintéticos e na indústria, auxiliando em análises para controle de qualidade de produtos industrializados (HITES, 1997). O esquema apresentado pela Figura 11 mostra todas as partes do equipamento de cromatografia gasosa.

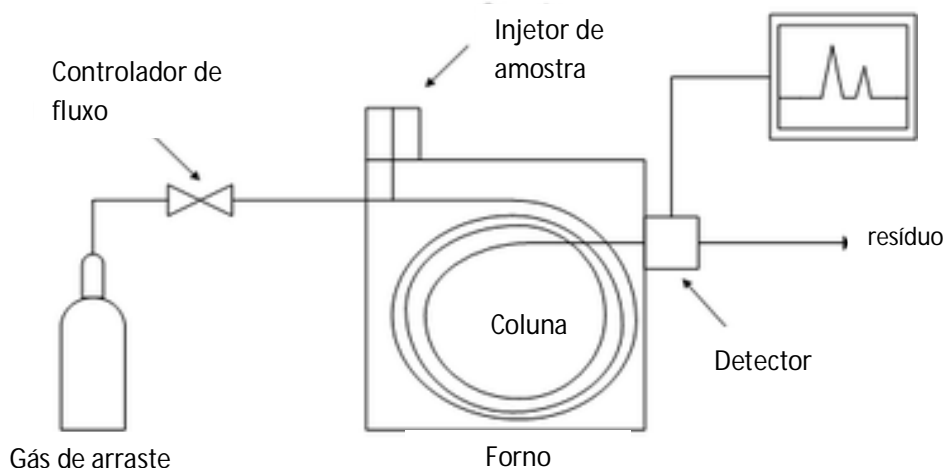


FIGURA 11: Esquema funcionamento do Cromatógrafo usado para este estudo
FONTE: Adaptado de Pavia, *et.al.*(2006)

A Figura 12 apresenta um exemplo de cromatograma, no qual o sinal emitido durante a corrida cromatográfica é registrado em um determinado tempo de retenção expresso em minutos.

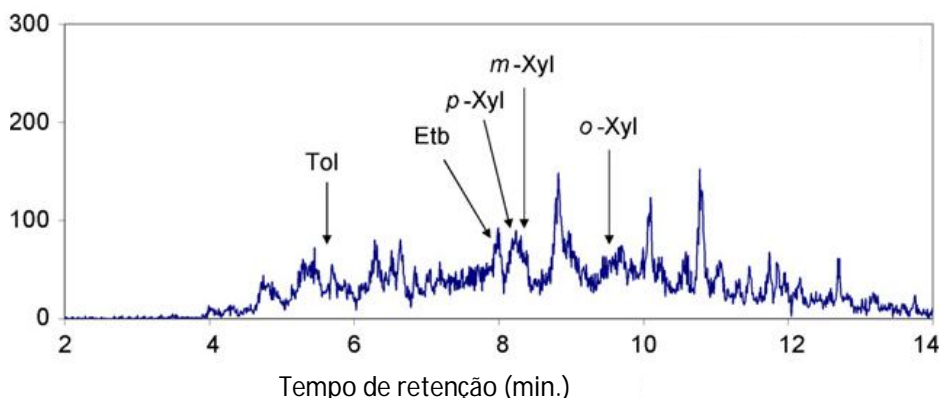


FIGURA 12: Modelo de cromatograma obtido pela análise de uma emulsão betuminosa
FONTE: Adaptado de Tang e Isacsson (2006)

Dos estudos realizados para determinar a presença e a quantidade de compostos voláteis em materiais asfálticos podemos destacar os de Tang e Isacsson, (2006), que estudaram a presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) em materiais betuminosos, através da análise por Cromatografia Gasosa e espectrometria de massa (CG-MS) juntamente com o método *Headspace* com micro extração da fase sólida (HS-SPME) dos quais, os compostos estudados foram benzeno, tolueno, etilbenzeno, p-m-e o-xileno, o 1,3,5 e 1,2,4-trimetilbenzeno (BTX). Estes pesquisadores consideram as matrizes asfálticas de grande complexidade, devido a sua composição, que varia de acordo com a origem, processo de fabricação, aditivos, etc.

Estudos foram realizados para a quantificação dos voláteis, como o de Arocha, Mc Coy e Packman (1996), que utilizou a cromatografia gasosa com sistema *Headspace* para quantificar os VOC's presentes em solos contaminados, cujo potencial de toxicidade é medido pelas características de lixiviabilidade destes compostos. Sendo que a imobilização ou estabilização destes compostos é muito difícil devido à alta volatilidade dos mesmos.

2.6.2 Cromatografia gasosa e Espectrometria de massa (CG/MS)

A cromatografia gasosa com espectrometria de massas é provavelmente uma das mais versáteis ferramentas analíticas para os cientistas da atualidade. Encontrando aplicações em praticamente todas as disciplinas da química, como por exemplo, na química orgânica, inorgânica, físico-química e química analítica, como também na biologia, medicina e ciência dos materiais.

Esta técnica prevê informações qualitativas e quantitativas a respeito de substâncias orgânicas e inorgânicas, incluindo a composição elementar, estrutural e molecular. Bem como a composição de misturas.

A combinação da técnica de espectrometria de massas com a cromatografia gasosa (CG/MS) e cromatografia líquida (LC/MS) conduziu a novos métodos de análise e à introdução de revolucionárias técnicas de determinação por ionização (AHUJA e JESPERSEN, 2006).

Um espectrômetro de massa produz um espectro baseado na estrutura da molécula em estudo, o qual não está relacionado à radiação eletromagnética (como é o caso do infravermelho). Trata-se de um espectro ou gráfico, de distribuição das massas dos íons correspondentes ao peso molecular de uma molécula, ou aos fragmentos derivados da molécula ou a ambos.

Os picos apresentados no espectro (Fig.13) referem-se à distribuição das massas produzidas pela molécula do 1-pentanol. A altura de cada pico indica a quantidade relativa de cada íon produzido pela molécula (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

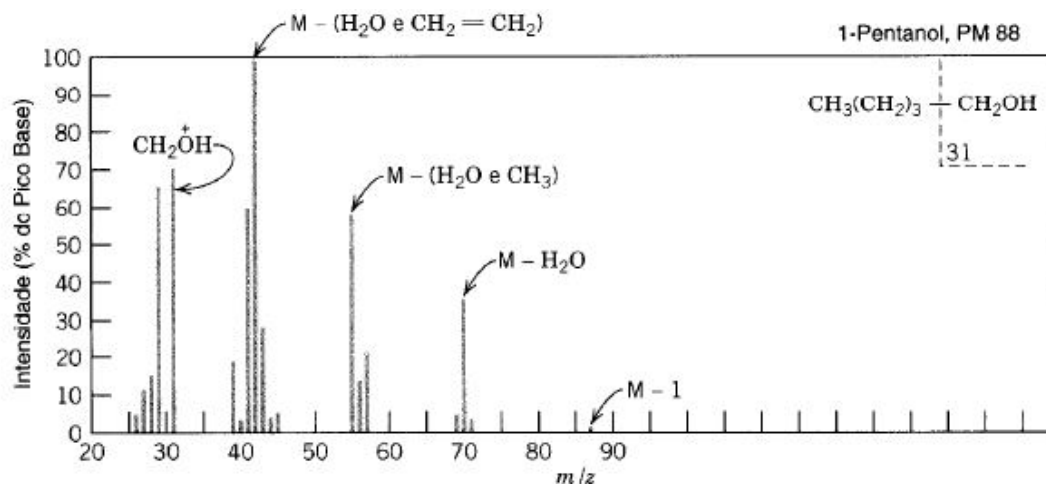
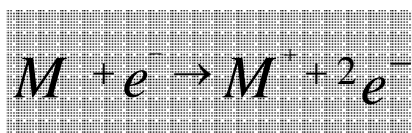


FIGURA 13: Modelo de um espectro de massa do 1-pentanol
 FONTE: Solomons, Fryle (2001)

Em um espectrômetro de massa de impacto de elétrons, as moléculas no estado gasoso sob baixa pressão são bombardeadas por um feixe de elétrons de alta energia, na ordem de 70 eV (elétron-volt), com poder de desalojar um dos elétrons da molécula e produzir um íon positivo denominado íon molecular. A reação que ocorre é demonstrada conforme a equação:



Onde:

M = Molécula

e^- = elétron de alta energia

M^+ = íon molecular

O íon molecular não é apenas um cátion, mas também um radical livre, pois contém um número ímpar de elétrons. Os radicais, por sua vez, possuem elétrons desemparelhados. Por isso, o íon molecular pertence a um grupo geral de íons chamado radicais catiônicos (SOLOMONS e FRYHLE, 2001).

O estudo da estrutura química do petróleo e do asfalto foi realizado por Clerc e O'Neal (1961) como uma investigação preliminar, utilizando a técnica de espectrometria de massa, que detectou fragmentos de íons, indicando núcleos aromáticos e grupos heterocíclicos.

Dentre os estudos realizados com o auxílio da espectrometria de massa para a determinação de compostos orgânicos voláteis destacam-se os de Gasthauer, *et.al* (2008) que caracterizou os compostos voláteis do asfalto em função dos BTEX por cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS), concluiu que a formação dos VOC's e dos BTEX dependem de vários fatores, dentre os quais destacam-se a oxidação do asfalto, a umidade do ar e o efeito da temperatura de aplicação dos ligantes asfálticos durante o uso em serviço.

A espectrometria de massa auxiliou na identificação de VOC's presentes em amostras de ar coletadas em centros urbanos na cidade de São Paulo em estudo realizado por Alvim *et. al.* (2011), onde foram detectadas 69 espécies de VOC's dos quais, 10 são importantes na formação do O₃, destacando-se o 1-buteno, eteno, formaldeído, acetaldeído, tolueno, 1-etil,4-metilbenzeno, trans-2-buteno e 1-metilciclopenteno. As classes mais abundantes presentes no ar são os alcanos, alcenos, aromáticos, aldeídos e alcadienos.

Na China, um estudo realizado por Liu, *et.al.*(2007) delineou o perfil das maiores fontes emissoras de VOC's no país, que incluem emissões veiculares, vapores de gasolina, asfalto, queima de carvão industrial e residencial, queima de biomassa e indústria petroquímica. Os dados desta pesquisa foram coletados em câmara de diluição de gases em fontes móveis e estacionárias, em ambientes residenciais, industriais e urbanos, sendo posteriormente analisados com o auxílio da cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (FID) e espectrometria de massa (GC/MS). As substâncias identificadas neste estudo foram o 2-metilpentano, 1-3 butadieno (atribuídos às emissões veiculares), hidrocarbonetos aromáticos tais como o tolueno e m,p-xileno, hidrocarbonetos de

cadeia linear como o n-butano, trans-2 buteno e n-pentano, atribuídos aos gases emitidos pela queima de gasolina, n-nonano, n-decano, atribuídos à queima de óleo diesel e à aplicação do asfalto.

Pitarch, *et. al.* (2006) realizaram a confirmação e a quantificação de micro-poluentes orgânicos em água por meio da técnica de GC/MS com triplo analisador quadrupolo, determinando, desta maneira mais de 50 compostos formados por diferentes grupos químicos, assim como os compostos organoclorados, organofosforados, herbicidas, bifenil policlorados e HPA's, sendo estes uma classe importante de compostos perigosos, derivados de atividades antropogênicas, tais como: emissões geradas por veículos automotores, aplicação de pavimentos asfálticos, que por sua vez, liberam o querosene pela combustão incompleta de fontes naturais em altas temperaturas e processos pirolíticos envolvendo combustíveis fósseis, como o carvão e o petróleo.

2.6.3 Termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica usada para caracterizar a decomposição e estabilidade térmica dos materiais sob variadas condições e examinar a cinética dos fenômenos físico-químicos que ocorrem com a amostra. A variação de massa característica de um material, depende das condições experimentais empregadas, fatores como a massa da amostra, volume e estado físico, formato e natureza do porta-amostras e pressão atmosférica na câmara de amostra e razão exploratória, todos estes fatores são de grande influência na curva, quando esta é registrada (HATAKEYAMA, 1999). Mede as variações de massa de uma amostra durante o aquecimento (ou resfriamento) ou quando mantida a uma temperatura específica. Por esta análise, são mensurados fenômenos tais como: evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e adsorção e dessorção de gases. As variações ocorridas durante a análise podem ser medidas através de termo balanças, as quais são classificadas conforme o acondicionamento das amostras (BROWN, 2001).

O ensaio de termogravimetria (TG) é realizado usando um programa de aquecimento ou resfriamento, com velocidade programada para a variação de temperatura, em geral na faixa de 5 a 20 °C/min. Havendo ainda a possibilidade de o sistema ser mantido a uma temperatura constante, isto é, operar no modo isotérmico, a qualquer temperatura dentro da faixa de operação do equipamento, por um tempo determinado (LUCAS, 2001).

Através das curvas termogravimétricas pôde-se descrever a estabilidade e as transições térmicas, avaliando o comportamento dos ligantes asfálticos nos tempos de cura especificados, submetidos à decomposição termo-oxidativa, com o objetivo de determinar as perdas de massa, estabelecendo uma comparação com os resultados obtidos no ensaio de cromatografia gasosa.

O ensaio é realizado pesando-se uma pequena quantidade de massa de amostra homogeneizada (miligramas), dentro de um cadinho de alumina, que depois é colocado dentro do compartimento de amostras ou balança. Durante o ensaio a amostra é submetida a um aumento progressivo da temperatura em atmosfera oxidante, que irá degradar a amostra. O resultado é expresso em termos de perda de massa, e é registrado por uma curva decrescente. A Figura 14 apresenta o esquema de um equipamento de análise termogravimétrica.

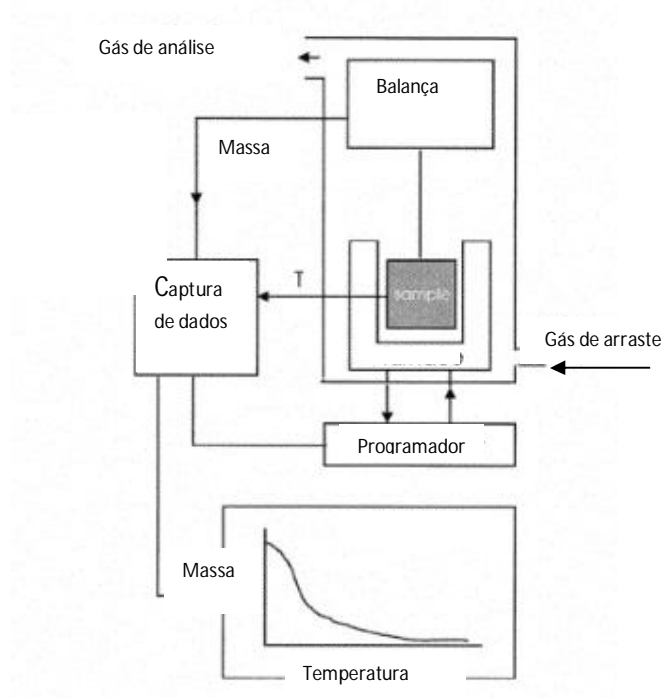


FIGURA 14: Esquema de um analisador termogravimétrico
 FONTE: Adaptado de Brown (2001)

Estudos do comportamento térmico das misturas asfálticas foram realizados por Karacan, *et.al.*(1999), no qual utilizou-se um asfalto proveniente da região da Turquia, onde foram investigadas as propriedades e as características dos asfaltenos por meio de análises térmicas tais como a Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial (TG/DTG e DSC) após submeter o asfalto ao tratamento com solução alcalina de NaOH em diferentes concentrações simulando a recuperação de óleo melhorado (*Enhanced Oil Recovery – EOR*), concluiu que a presença de NaOH na mistura asfáltica provoca mudanças na estrutura das moléculas e no comportamento térmico do asfalto.

A incorporação de polímeros nas misturas asfálticas, indicaram melhoria nas propriedades físicas dos CAP's, como mostra o estudo realizado por Bringel, Soares e Soares (2004), no qual adicionou EVA proveniente da indústria calçadista em misturas asfálticas e submeteu o produto resultante à análise termogravimétrica (TG), que indicou melhora na estabilidade térmica até 300 °C.

No estudo de Castro (2011) a Termogravimetria (TG) foi utilizada para investigar os fenômenos ocorridos durante a pirólise térmica e catalítica do resíduo atmosférico de petróleo.

Mothé (2009) utilizou esta técnica para estudar a influência da adição de SBS (copolímero de estireno – butadieno – estireno), poli (ácido fosfórico) e anidrido maléico na resistência mecânica dos asfaltos, bem como as melhoras na estabilidade térmica ocasionada pela adição dos mesmos, tendo como melhor resultado o asfalto modificado pela adição de SBS.

Kök e Pamir (1995) observaram o comportamento térmico dos combustíveis fósseis e a interação destes em atmosfera de nitrogênio e oxigênio, assim como os demais gases que compõem o ar, concluindo que o uso desta técnica oferece uma considerável significância em termos de determinação das mudanças de propriedades, bem como na determinação das características, composição química e decomposição térmica dos materiais.

Em 2010, Kök estudou as reações termo-oxidativas em petróleos de diferentes origens, usando matriz calcárea, onde foram observadas as reações em altas temperaturas (HTO- *High Temperature Oxidation*) e à baixas temperaturas (LTO – *Low Temperature Oxidation*) e com este estudo concluiu que os petróleos mais pesados exibem baixas temperaturas de queima comparados aos petróleos leves. Que a energia de ativação do petróleo aumenta à medida que a densidade (°API) diminui.

Gonçalves (2001) realizou um estudo da contribuição da análise térmica em asfaltos originados de petróleos brasileiros, onde os compostos voláteis obtidos pela queima do petróleo foram analisados por um sistema acoplado de cromatografia gasosa com espectrometria de massas e termogravimetria. Os resíduos da pirólise, obtidos em diferentes temperaturas foram submetidos à oxidação catalizada com o íon Rutênio (VIII) – RICO.

2.6.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O espectro infravermelho é originado a partir dos diferentes modos de vibração e rotação das moléculas. Em um comprimento de onda acima de 25 μm , a radiação tem energia suficiente para provocar mudanças nos níveis de energia vibracional das moléculas, as quais são acompanhadas de mudanças rotacionais. A medida da absorção do espectro de infravermelho é usada para identificar compostos puros e na detecção de impurezas. A região do espectro eletromagnético pode ser dividida em três partes (VOGEL, 1989):

- a) infravermelho próximo (NIR) que corresponde ao comprimento de onda de 0,8 a 2,5 μm (12500 a 1000 cm^{-1});
- b) infravermelho médio (MIR) que corresponde ao comprimento de onda de 2,5 a 50 μm (4000 a 200 cm^{-1});
- c) infravermelho distante, que corresponde ao comprimento de onda de 50 a 1000 μm (200 a 10 cm^{-1}).

A região de maior interesse nas pesquisas é a de 2,5 a 25 μm , (4000 a 400 cm^{-1}). Os compostos inorgânicos apresentam bandas de absorção mais largas em relação aos compostos orgânicos. Em todos os casos, o espectro de um composto, seja ele orgânico ou inorgânico, representa a impressão digital do mesmo.

O uso geral da espectroscopia na região do infravermelho abrange (HSU,1997):

- a) a identificação de todos os tipos de compostos orgânicos e muitos inorgânicos;
- b) a determinação de grupos funcionais presentes em materiais ou compostos orgânicos;
- c) a determinação da composição molecular de superfícies;
- d) a determinação quantitativa de compostos em misturas;
- e) a determinação da conformação molecular (isômeros estruturais) e estereoquímica (isômeros geométricos);
- f) a determinação da orientação molecular (polímeros e soluções).

As aplicações mais comuns são:

- a) na identificação de compostos por combinação de espectro de um composto desconhecido com um espectro de referência;
- b) na identificação de grupos funcionais em substâncias desconhecidas;
- c) na identificação dos componentes da reação e estudo da cinética das reações;
- d) na identificação da orientação molecular em filmes poliméricos;
- e) na detecção de impurezas ou aditivos presentes em frações de 1 % e em alguns casos abaixo de 0,01 % de moléculas.
- f) na identificação de polímeros, plásticos e resinas;
- g) na análise da formulação de inseticidas e copolímeros;

A espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) é fundamentada na idéia da transferência da radiação entre dois feixes de luz. Os domínios da distância e da frequência são convertidos pelo método matemático de transformada de Fourier, cuja seqüência de funcionamento ocorre da seguinte maneira (Fig. 15):

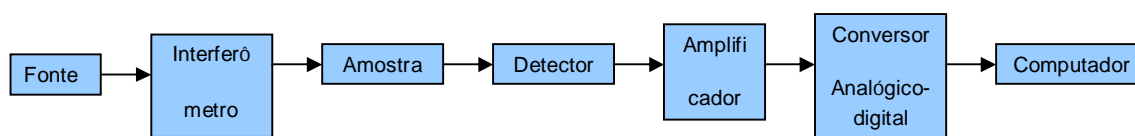


FIGURA 15: Seqüência de funcionamento de um espectrômetro de FTIR
FONTE: Adaptado de Stuart (2004)

A radiação que emerge de uma fonte e passa através do interferômetro para a amostra antes de alcançar o detector, o sinal é amplificado e as contribuições geradas por altas frequências são eliminadas por um filtro. O valor resultante é convertido para a forma digital por um conversor, que transforma o sinal analógico em digital e transferido para o computador, que o converte os dados por transformação de Fourier (STUART, 2004).

Os espectros originam-se da absorção da energia, proveniente da radiação eletromagnética emitida pela amostra onde todos os estados energéticos da matéria são quantizados, exceto a energia térmica (ou cinética). Os níveis de energia dão origem às linhas do espectro. Qualitativamente, a absorbância na região do infravermelho do espectro pode ser obtida para indicar uma ou mais ligações insaturadas presentes nos compostos orgânicos, bem como outros grupos funcionais, que por sua vez também absorvem na região do Ultravioleta. A porção da molécula que absorve a radiação eletromagnética é chamada de “cromóforo” (AHUJA, 2006). A Figura 16 apresenta o modelo de um espectro de FTIR obtido pela análise do ácido benzóico.

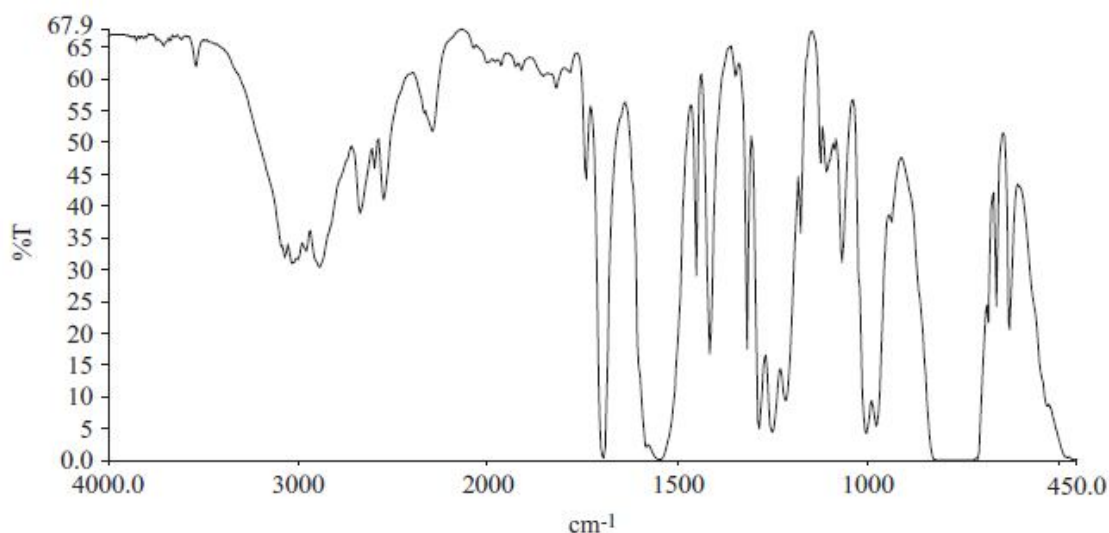


FIGURA 16: Modelo de um espectro de Infravermelho do ácido benzóico
FONTE: Jespersen (2011)

Algumas pesquisas foram realizadas para o estudo das propriedades físico-químicas do asfalto e as alterações na estrutura química, ocasionadas pela adição de aditivos nos ligantes asfálticos com o propósito de estudar os efeitos na resistência mecânica dos asfaltos. Pode-se citar os estudos de Lamontagne, *et.al.*(2001) e Masson, Pelletier e Collins (2001), que usaram o FTIR para estudar o efeito da oxidação térmica dos ligantes betuminosos em suas estruturas químicas, estabelecendo a simulação do envelhecimento do asfalto em campo, através de

ensaios laboratoriais. Com seus estudos, concluíram que a oxidação térmica provoca mudanças no comportamento das estruturas alifáticas e aromáticas, formando grupos carbonílicos. Porém, ainda existem controvérsias em relação aos grupos funcionais predominantes como as cetonas, anidridos, ésteres ou ácidos carboxílicos.

Cortizo, *et.al.*(2004) estudaram as mudanças de propriedades do asfalto modificado por polímeros e através de análises de FTIR, mostraram o efeito da degradação termo-oxidativa sob diferentes condições de envelhecimento e descreveram as modificações nas interações moleculares dos polímeros e o efeito da massa molecular durante o processo.

A técnica FTIR foi usada por Ouyang, *et.al.*(2006) para caracterizar o envelhecimento do asfalto tendo como aditivos: o zinco dialquildihidrofosfato (ZDDP) como antioxidante e o zinco dihidrocarbamato (ZDBC), como acelerador da reação do polímero, usado normalmente na produção de borracha. Os autores realizaram o trabalho com o objetivo de estudar o efeito causado pela adição de uma pequena quantidade destes aditivos antes e depois do envelhecimento do asfalto.

Tang, Isacson e Edwards (2006), utilizaram o FTIR –ATR para determinar as massas moleculares, bem como os grupos funcionais presentes em amostras de ligantes asfálticos, tendo o seu estudo complementado pela cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG-MS) para determinar o teor de compostos voláteis (BTEX) nas amostras estudadas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e Equipamentos

3.1.1 Ligantes asfálticos

Os ligantes asfálticos usados para este estudo foram:

- a) emulsão asfáltica catiônica de ruptura rápida (EARR-1C);
- b) emulsão asfáltica catiônica de ruptura média (EARM-1C);
- c) emulsão asfáltica catiônica de ruptura lenta (EARL-1C);
- d) produtos comerciais das empresas CBB Asfaltos, Compasa Asfaltos e Ecoxisto;
- e) asfalto diluído de petróleo de cura média CM-30.

As propriedades químicas dos ligantes utilizados neste estudo tiveram como referência as Fichas de Identificação de Produtos Químicos (FISPQ) e são apresentadas na Tabela 13.

Tabela 13 - Propriedades das amostras de ligantes asfálticos

Amostra	Massa específica	Composição
	15,6/15,8 °C (g/ml)	química (%)
EARR-1C	1,0	Cap 50-70: 67 % Aditivos: 0,6 % Água: 32,4 %
EARM-1C	0,98	Cap 50-70: 67 % Aditivos: 0,6 % Água: 32,4 %
EARL-1C	1,0	Cap 50-70: 60 % Aditivos: 2,0 % Água: 38 %
CM-30	-	Saturados: variável Aromáticos: variável Resinas: variável Asfaltenos: variável

FONTE: PETROBRAS (2011)

3.1.2 Agregado

Agregado pétreo tipo saibro, adquirido junto à Secretaria Municipal de Obras Públicas-SMOP da Prefeitura Municipal de Curitiba.

3.1.3 Equipamentos

Além dos equipamentos e vidrarias comuns aos laboratórios, foram utilizados para o preparo das amostras:

- a) cilindros metálicos com 7 cm de diâmetro e 10 cm de comprimento;
- b) soquete metálico;
- c) balança analítica;
- d) estufa;
- e) *shaker* de peneiras e peneiras ASTM;
- f) dissegador, espátulas, etc.,

Para a caracterização dos ligantes asfálticos foram utilizados os seguintes equipamentos:

- a) cromatógrafo marca Varian; modelo 450-GC com Combipal acoplado e sistema *Headspace*;
- b) cromatógrafo da marca Varian modelo CP 3800 acoplado ao espectrômetro de massa Saturn 2000;
- c) analisador termogravimétrico marca: Netzsch; modelo: TG 209;
- d) espectroscópio de infravermelho modelo Vertex da marca Bruker.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparo das amostras

Para a realização dos ensaios que auxiliaram na quantificação do teor de compostos voláteis emitidos pelos ligantes asfálticos, foi necessária a preparação, em laboratório, de corpos de prova que simulassem a aplicação dos ligantes em campo, sendo necessária a preparação de uma base de solo compactado conforme as etapas a seguir.

3.2.2 Preparação do agregado

O desempenho das misturas asfálticas é predominantemente influenciado pelas características de forma, angularidade e textura superficial dos agregados (GOUVEIA e FERNANDES, 2001). Os agregados angulares e rugosos apresentam maior resistência à compactação do que os de angularidade baixa e textura lisa (GOUVEIA, FERNANDES e SOARES, 2007).

Neste estudo, o agregado utilizado para a compactação dos corpos de prova foi o saibro, que conforme a norma ABNT NBR 13529/95, é a designação geológica de solos provenientes de granitos e gnaisses, com minerais parcialmente compostos, sendo arenosos ou siltosos, com baixo teor de argila e coloração variada. O agregado (Fig. 17) foi utilizado com granulometria entre 2,0 mm a 4,0 mm, conforme a norma ABNT-NBR 9939/87, que estipula a faixa de granulometria de solos para este tipo de ensaio.



FIGURA 17: Agregado utilizado nos ensaios de compactação
FONTE: A autora (2011)

Para garantir a uniformidade do agregado com relação à sua granulometria, o mesmo foi submetido ao peneiramento utilizando *shaker* de peneira (Fig.18) da marca Viatest, com peneiras em aço inox ASTM 10 – *mesh Tyler* 9, abertura de 2 mm e peneira ASTM 8 – *mesh/tyler* 8, abertura de 2,36 mm. Este procedimento foi realizado no laboratório de engenharia (LABENGE) na UFPR,



FIGURA 18: Agitador de peneiras usado para a separação do agregado
FONTE: A autora (2011)

Após a classificação do agregado nas granulometrias desejadas, o material foi submetido ao teste para determinação da umidade, para garantir que esta propriedade estivesse dentro da faixa estipulada pelo método de compactação,

neste caso de 1,5 a 2,0 %. Se de valor inferior a esta faixa, o agregado é umedecido até que atinja o valor desejado.

O teor de umidade do agregado é determinado pesando-se, em balança analítica, inicialmente uma massa de agregado e submetendo-a a secagem em estufa (Fig.19) à temperatura de 100 °C por tempo determinado. Em seguida é retirado, e, após esfriado em dessecador, o material é novamente pesado, tendo as suas massas inicial e final registradas e realizado o cálculo do teor de umidade pela diferença entre as mesmas.



FIGURA 19: Estufa utilizada para a determinação de umidade do agregado
FONTE: A autora (2011)

A determinação da massa de agregado antes e após a secagem, foi realizada no LACAUT em balança de precisão da marca Precisa XB 220 A (Fig.20). A secagem foi realizada em estufa da marca Fabbe, modelo 119 (Fig.19) no laboratório de Tecnologia Orgânica na UFPR antes da compactação.

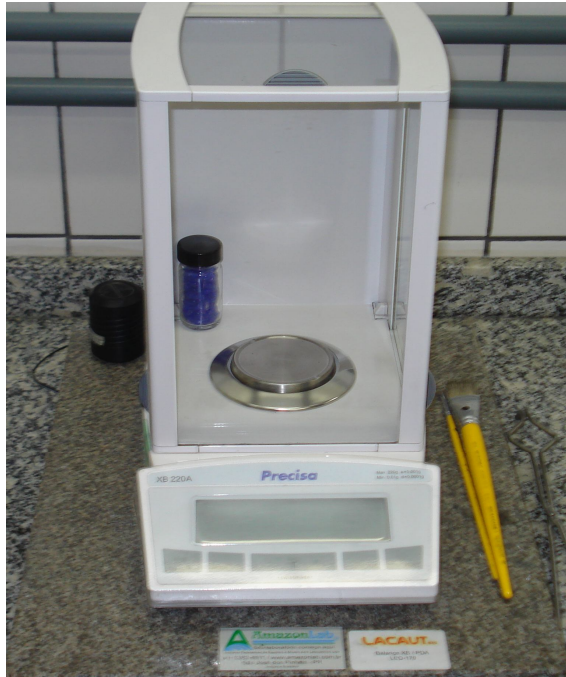


FIGURA 20: Balança analítica usada para as pesagens
FONTE: A autora (2011)

3.2.3 Preparação dos corpos de prova e amostragem

A preparação dos corpos de prova necessitou da compactação do solo, que por sua vez é um processo mecânico que, através da aplicação repetida de cargas, conduz a uma diminuição de volume e, portanto, a uma diminuição do índice de vazios e um aumento da massa por volume seco que se dá pela expulsão de ar dos vazios do solo, não ocorrendo significativa alteração do teor de água, nem alteração do volume das partículas sólidas durante a mesma (SANTOS, 2008). A construção dos corpos de prova para a aplicação dos ligantes asfálticos foi fundamentada no ensaio de compactação tipo *Proctor*, que normalmente é usado em laboratórios de análises estruturais e de solos, cujo princípio é descrito a seguir.

3.2.3.1 Ensaio de Compactação tipo *Proctor*

O ensaio de compactação *Proctor* é um ensaio normalizado, que tem como referência as normas ASTM D-698, ASTM D-1557 e NBR 7182/1986. Consiste na compactação de uma amostra de solo em um molde cilíndrico, determinando-se o teor de água e o volume. Este ensaio reproduz uma situação real quando o solo é compactado por máquinas.

As compactações realizadas neste estudo foram fundamentadas no ensaio de compactação *Proctor* miniatura, com corpos de prova com dimensões reduzidas, conforme descrito a seguir.

3.2.3.2 Ensaio de Compactação *Proctor* miniatura

Este ensaio é uma variação do ensaio *Proctor*, porém com um molde menor, e tem como referência a norma DNER-ME 228/94, que por sua vez prescreve o método de ensaio em equipamento de compactação com uma fração de solo que passa pela peneira de 2,0 mm de abertura e é compactado em moldes cilíndricos com 50 mm de diâmetro, utilizando energias de compactação normal e intermediárias. Para compactar a amostra é utilizado um soquete com massa aproximada de 2270 g, sendo lançado de uma altura de queda de 30,5 cm e os moldes cilíndricos feitos de aço inoxidável, latão ou bronze.

Antes, porém, é determinado o teor de umidade do solo a ser utilizado, pelo método de ensaio DNER-ME 196/98, que por sua vez tem como referência a ABNT-NBR 9939 que trata da determinação do teor de umidade total, por secagem em agregado gráúdo.

Segundo Khan, *et.al* (1998), a seleção de um método de ensaio que reproduza as características reais do terreno onde é aplicada uma camada de pavimentação é uma peça fundamental em um projeto, pois a qualidade de um pavimento asfáltico está diretamente relacionada aos materiais escolhidos e aos estudos do solo, pois um material empregado de maneira imprópria pode comprometer toda uma estrutura de rodagem.

Com o objetivo de produzir em laboratório, uma superfície similar ao solo compactado em campo para receber a camada de ligante asfáltico, simulando a camada de imprimação, o agregado rochoso foi compactado em moldes metálicos cilíndricos com diâmetro de 7,0 cm, por 10 cm de comprimento com auxílio de um soquete metálico com massa aproximada de 2,5 kg (Fig.21). Para cada amostra de ligante asfáltico, foi compactado um corpo de prova.



FIGURA 21: Cilindro e soquete metálico utilizados na compactação
FONTE: A autora (2011)

O agregado rochoso foi depositado em três camadas dentro do molde e comprimindo com o soquete metálico (Fig.22), sendo que o número de camadas e o número de golpes em cada camada são normalizados. O tipo de compactação, seja ela leve ou pesada, traduz a energia que é aplicada, através de um determinado número de golpes com um soquete de massa definida e altura de queda padronizada, sobre cada uma das camadas de solo. A Tabela 14 apresenta as características inerentes à energia de compactação, bem como o número de camadas e golpes a serem aplicados para a compactação das mesmas segundo a NBR 7182/1986.

Tabela 14 - Características inerentes à energia de compactação

Cilindro	Características inerentes à energia de compactação	Energia Normal	Energia Intermediária	Energia Modificada
Pequeno	Soquete	Pequeno	Grande	Grande
	Nº de camadas	3	3	3
	Nº de golpes por camada	26	21	27
Grande	Soquete	Grande	Grande	Grande
	Nº de camadas	5	5	5
	Nº de golpes por camada	12	26	55

Fonte: (NBR 7182/1986)



FIGURA 22: Compactação do agregado rochoso com o soquete metálico
 FONTE: A autora (2011)

3.2.3.3 Aplicação dos ligantes asfálticos

A imprimação asfáltica em escala piloto consiste na aplicação em laboratório de uma camada de material betuminoso sobre a superfície de base granular compactada antes da execução de um revestimento asfáltico, objetivando coesão superficial, impermeabilização e melhoria nas condições de aderência entre a base e o revestimento asfáltico a ser executado. Sua finalidade é simular o comportamento dos produtos utilizados em campo durante a imprimação asfáltica. Neste ensaio, o agregado foi compactado através do ensaio de compactação *Proctor* miniatura e logo em seguida, foi aplicada uma camada de ligante asfáltico. Nesta fase, determina-se o poder ligante dos produtos, observando a interação entre o agregado e o ligante asfáltico através da penetrabilidade do ligante em contato com a base compactada.

Este procedimento foi realizado aplicando os ligantes asfálticos descritos no item 3.1, sobre a camada de agregado compactado, com o auxílio de uma seringa (Fig.23), cuja dosagem para os corpos de prova, foi calculada de acordo com a norma DNER-ES307/97, que estabelece a taxa de aplicação de 8 a 12 litros de ligante asfáltico por metro quadrado de base compactada, uniformemente distribuído sobre esta.

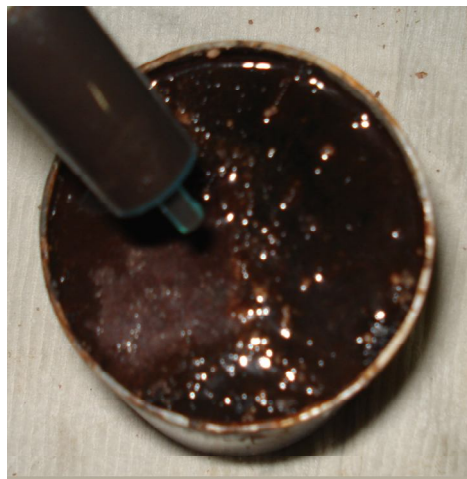


FIGURA 23: Aplicação do ligante asfáltico sobre a camada de agregado compactado
FONTE: A autora (2011)

Após a aplicação dos ligantes asfálticos, os corpos de prova foram submetidos à cura conforme o tempo especificado pelos fabricantes, sendo coletadas amostras nos tempos de cura de 0 h (Fig.24), 30 minutos e 72 h.



FIGURA 24: Corpos de prova após a aplicação dos ligantes asfálticos
FONTE: A autora (2011)

3.2.3.4 Amostragem

A amostragem foi realizada nos tempos de cura de 0 h, ou seja, no momento em que o ligante foi aplicado à base compactada e nos intervalos de 30 minutos e 72 horas. Estes tempos de amostragem foram adotados, tendo como base a especificação dos fabricantes para o tempo de cura dos ligantes, que é de meia hora para as emulsões asfálticas e 72 horas para o asfalto diluído de petróleo de cura média CM-30. Com o intuito de propiciar a uniformidade dos resultados, todas as amostras foram coletadas nos mesmos tempos de cura da seguinte maneira:

- a) com uma espátula, foi retirada uma quantidade de amostra contendo certa quantidade de ligante asfáltico misturado ao agregado rochoso;
- b) foram coletadas amostras em uma região com circunferência de aproximadamente 2,0 cm de diâmetro por 3,5 cm de profundidade, conforme mostram as Figuras 25- A; 25-B e 26;
- c) os locais amostrados foram próximos das extremidades do molde cilíndrico, respeitando um recuo de mais ou menos 1,0 cm;

- d) as amostras foram homogeneizadas e acondicionadas em recipientes fechados até a retirada das alíquotas para os ensaios de cromatografia gasosa e análise termogravimétrica (Fig. 27);
- e) as amostras coletadas no tempo de cura de 0 h (Fig.27) foram identificadas com o nome de cada amostra seguido pelas iniciais Ac (Antes da cura);
- f) as amostras coletadas no tempo de cura de 30 minutos foram identificadas com o nome de cada amostra seguido por Dc 30 (depois da cura de 30 minutos) e;
- g) as amostras coletadas após 72 h de cura do ligante asfáltico foram identificadas com o nome da amostra seguido por Dc 72 (depois da cura de 72 horas) como mostra a Tabela 15.

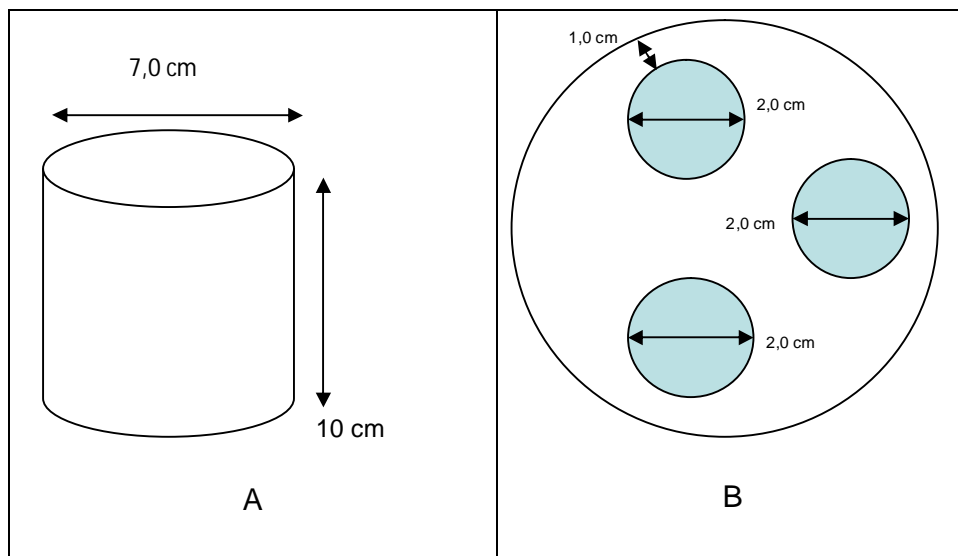


FIGURA 25: Medidas do molde cilíndrico (A) e locais de amostragem (B)
FONTE: A autora (2011)

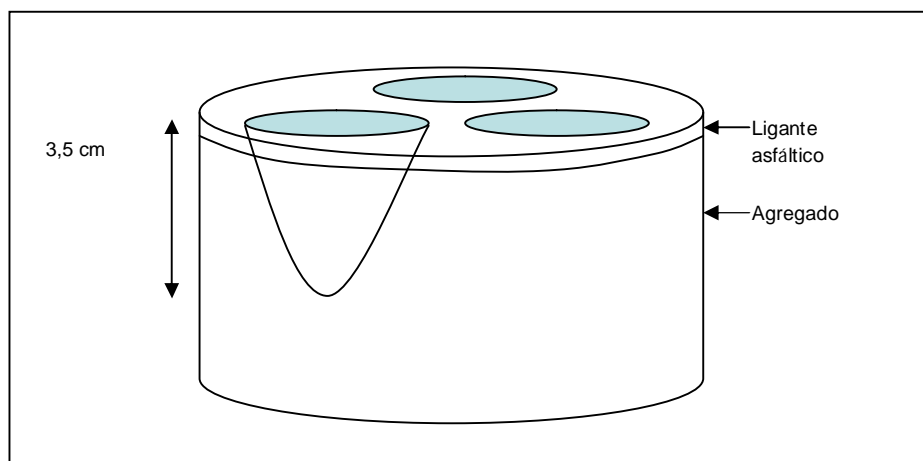


FIGURA 26: Profundidade dos locais de amostragem
FONTE: A autora (2011)

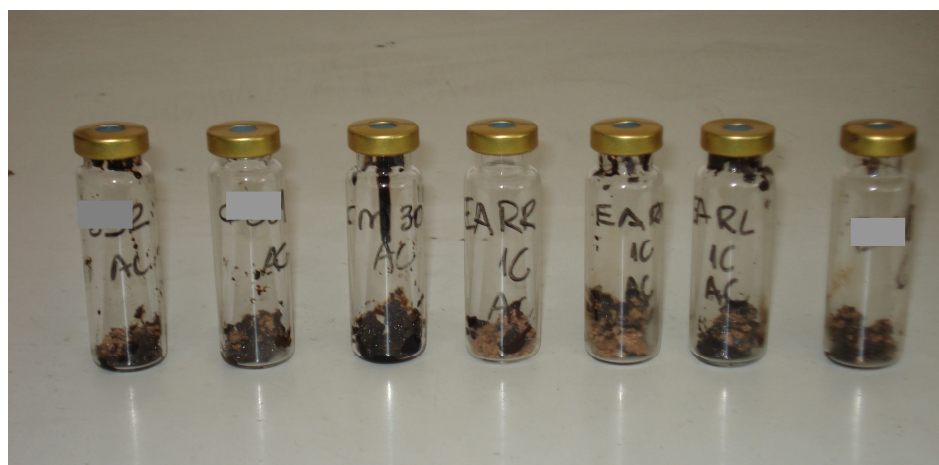


FIGURA 27: Amostras coletadas antes da cura
FONTE: A autora (2011)

3.2.3.5 Identificação das amostras

Para salvaguardar a identidade dos fabricantes e manter o sigilo em relação à identificação dos ligantes asfálticos, usados neste estudo, os mesmos foram identificados como: “Amostra A”, “Amostra B”, “Amostra C” e assim por diante. Com exceção da amostra de CM-30. A Tabela 15 apresenta a identificação estabelecida, bem como a procedência das amostras coletadas antes e depois da cura.

Tabela 15 - Identificação das amostras

SIGLA	DENOMINAÇÃO
Amostra A AC	Amostra A - Antes da cura
Amostra A Dc 30	Amostra A - Depois da cura de 30 minutos
Amostra A Dc 72	Amostra A - Depois da cura de 72 horas
Amostra B AC	Amostra B - Antes da cura
Amostra B Dc 30	Amostra B - Depois da cura de 30 minutos
Amostra B Dc 72	Amostra B - Depois da cura de 72 horas
Amostra C- AC	Amostra C - Antes da cura
Amostra C-Dc 30	Amostra C - Depois da cura de 30 minutos
Amostra C-Dc 72	Amostra C - Depois da cura de 72 horas
Amostra D-Ac	Amostra D - Antes da cura
Amostra D-Dc 30	Amostra D - Depois da cura de 30 minutos
Amostra D-Dc 72	Amostra D - Depois da cura de 72 horas
Amostra E-Ac	Amostra E - Antes da cura
Amostra E-Dc 30	Amostra E - Depois da cura de 30 minutos
Amostra E-Dc 72	Amostra E - Depois da cura de 72 horas
Amostra F-Ac	Amostra F - Antes da cura
Amostra F-Dc 30	Amostra F - Depois da cura de 30 minutos
Amostra F-Dc 72	Amostra F - Depois da cura de 72 horas
CM30 – AC	Asfalto diluído de petróleo de cura média – Antes da cura
CM30 – Dc 30	Asfalto diluído de petróleo de cura média – Depois da cura de 30 minutos
CM30 – Dc 72	Asfalto diluído de petróleo de cura média – Depois da cura 72 h

FONTE: Autora (2011)

3.2.4 Métodos de caracterização

Os métodos de caracterização utilizados neste estudo foram: Cromatografia gasosa com sistema de *Headspace*, Cromatografia gasosa e espectrometria de massa (CG/MS), Termogravimetria (TG) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os detalhes referentes à metodologia empregada são apresentados a seguir.

3.2.4.1 Cromatografia Gasosa

O ensaio de cromatografia gasosa com sistema de *Headspace* foi realizado por um técnico especializado no laboratório de análises instrumentais do Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos - LACAUT, na UFPR. Foi utilizado o Cromatógrafo da marca Varian; modelo: 450-GC com *Combipal* acoplado (Fig.28) nas seguintes condições de análise:

Coluna de sílica fundida de 60 m de comprimento x 0,32 mm de diâmetro; modelo: CPSil 5B; filme líquido 1µm; Sistema FID; Injetor a 250 °C tipo *Split/Splitless-1177*, *Split* 1:2; detector a 300 °C; gás de *make-up*: Nitrogênio, fluxo de 25 ml/min.; controle de temperatura do forno: T inicial de 40 °C com elevação de temperatura na razão de 10 °C por minuto até 300 °C, permanecendo nesta temperatura por 14 minutos; gás de arraste: hélio, fluxo de 2 ml/min.; condições do *Head-Space*: temperatura da seringa de 60 °C, tempo de incubação de 10 minutos a 80 °C com agitação intermitente de 500 rpm; volume de amostra injetada: 300 µl em atmosfera inerte.



FIGURA 28: Cromatógrafo Varian utilizado para a quantificação dos voláteis
FONTE: A autora (2011)

Os recipientes contendo aproximadamente 1,0 g de amostra homogeneizada, com uma pequena quantidade de NaCl para a remoção do excesso de água presentes na mesma, são colocados nos compartimentos de amostras, de onde são retirados por amostrador mecânico e submetidos à agitação no compartimento denominado “forno”, a uma temperatura de 80 °C durante 10 minutos. Após este período, os gases liberados durante o aquecimento em recipiente fechado são aspirados e injetados na coluna cromatográfica, no qual o gás de arraste e a temperatura difundem os vapores contendo as substâncias a serem analisadas. Aquelas que interagem menos com a coluna são as que possuem o tempo de retenção menor, são detectadas antes. Ao contrário, aquelas que interagem mais com a coluna cromatográfica, são as últimas a serem detectadas. O resultado é obtido através de um gráfico, denominado cromatograma, no qual pode-se observar a presença das substâncias que compõem a amostra por meio dos picos cromatográficos, com posições estratégicas, de acordo com as curvas obtidas pela adição dos padrões cromatográficos durante a curva de calibração.

3.2.4.2 Cromatografia gasosa e espectrometria de massa (GC/MS)

O ensaio de espectrometria de massa dos ligantes asfálticos foi realizado no Laboratório de Análise de Combustíveis Automotivos – LACAUT, na UFPR em cromatógrafo CP 3800 (Fig. 29) acoplado a espectrômetro de massa Saturn 2000, marca Varian nas seguintes condições:

Coluna cpSil 8CB com 0,25 mm de diâmetro por 30 m de comprimento; gás de arraste hélio 6.0 com 99,9959 % de pureza; temperatura do injetor a 250 °C; varredura de íons de 30 a 600 m/z. Usou-se o tolueno como diluente das amostras.



FIGURA 29: Espectrômetro de massa utilizado para identificar os hidrocarbonetos voláteis
FONTE: A autora (2011)

3.2.4.3 Termogravimetria (TG)

Os ensaios de termogravimetria foram realizados no laboratório de análises térmicas do LACTEC. Considerando uma pequena porção (miligramas) de cada amostra coletada de ligante asfáltico, misturada ao agregado compactado, nos tempos de cura especificados. O equipamento utilizado foi o analisador termogravimétrico da marca: Netzsch; modelo: TG 209 (Fig. 30), em cadinho de Al_2O_3 ; em atmosfera oxidante (O_2) na faixa de trabalho de 20 °C até 800 °C a uma taxa de 20 °C/min.



FIGURA 30: Equipamento utilizado para análise termogravimétrica
FONTE: A autora (2011)

3.2.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier – FTIR, foi realizada por um técnico especializado, no Departamento de Química da UFPR em espectrômetro de infravermelho modelo Vertex da marca Bruker (Fig.31), no modo transmitância, com 64 varreduras e comprimento de onda de 4 cm^{-1} de resolução, faixa de análise de 4000 cm^{-1} até 400 cm^{-1} . As amostras dos ligantes asfálticos *in natura*, ou seja, sem serem adicionados sobre o agregado e submetidos à cura, foram aplicados sobre pastilha de KBr, prensadas a uma carga de 8 toneladas e acopladas ao dispositivo de análise.



FIGURA 31: Espectrômetro de infravermelho Vertex utilizado
FONTE: A autora (2011)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise visual dos ligantes após a cura

Após 72 horas de aplicação dos ligantes asfálticos sobre a camada compactada do agregado pôde-se observar o aspecto dos mesmos com relação à cura, a penetração do ligante na camada de base e a interação destes com o agregado. Na Figura 32 percebe-se, pelo aspecto visual das amostras A, B, C e CM-30, que houve boa interação entre o agregado compactado e a camada de ligante asfáltico, pois nota-se que o ligante penetrou na camada de agregado compactado, envolvendo as partículas deste até uma profundidade de mais ou menos um centímetro de espessura.

A Figura 33 apresenta as amostras D, E e F, cujo aspecto visual mostra a formação de uma película sobre a camada de agregado, que se solta facilmente, não aderindo à base, tornando-se um indicativo negativo da interação entre o ligante asfáltico e o agregado compactado. Recomenda-se o uso destes ligantes de forma diluída (diluição 1:1), pois nestas condições apresentam uma viscosidade relativamente alta se comparada aos demais.

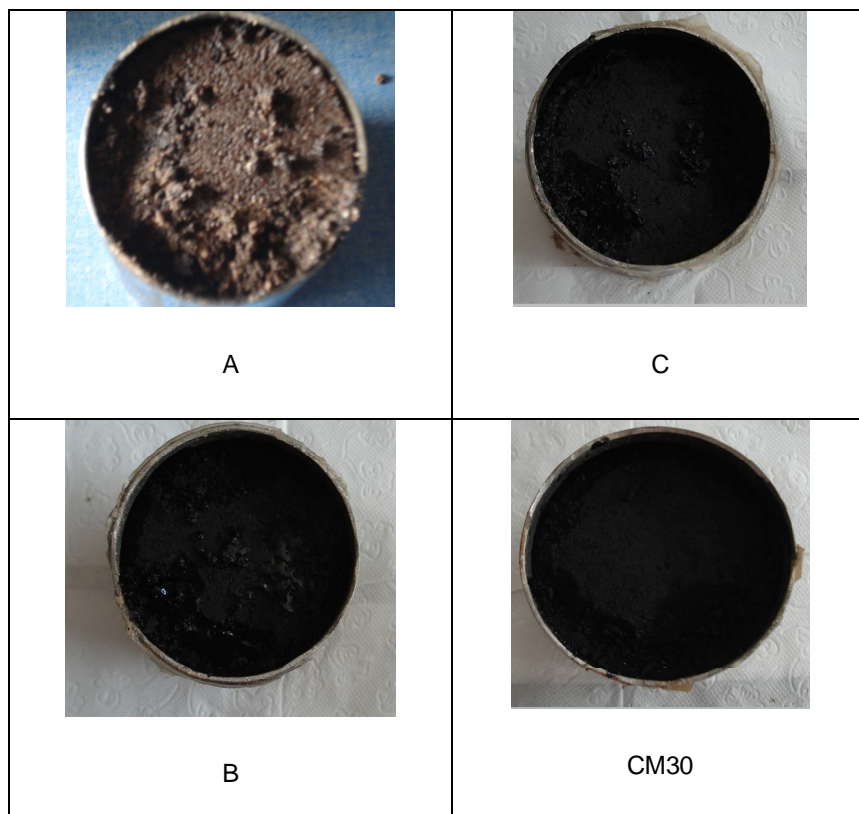


FIGURA 32: Amostras A, B, C e CM30 após 72 h, avaliados neste trabalho
FONTE: A autora (2011)



FIGURA 33: Amostras D, E e F e a formação da película após 72 h, avaliados neste trabalho
FONTE: A autora (2011)

4.2 Cromatografia gasosa

A cromatografia gasosa com sistema de *headspace* foi usada no presente estudo para quantificar o teor de voláteis liberados durante a cura dos ligantes asfálticos no processo de imprimação asfáltica em escala piloto. Usou-se, como base para a perda de voláteis, os tempos de cura de cada um especificados pelos fabricantes. As amostras identificadas conforme Tabela 15, foram analisadas em triplicata. As áreas de integração obtidas durante a análise cromatográfica foram divididas pela massa da amostra, obtendo-se assim a área corrigida (*count/g*) dos picos e determinou-se a média aritmética o desvio padrão e o coeficiente de variação das triplicatas.

Observa-se, porém, que algumas triplicatas apresentam o coeficiente de variação alto, acima do valor obtido pelos ensaios de repetitividade (17 %). Este comportamento é devido a variação significativa na amostragem devido à complexidade da amostra, levando-se em conta que o meio é bastante heterogêneo.

Dada à grande dificuldade em se analisar este tipo de amostra, contendo o agregado e o ligante asfáltico, não foi possível quantificar, de maneira usual, a porcentagem de voláteis ou hidrocarbonetos utilizando-se curvas de calibração. A quantificação dos compostos voláteis, neste caso é considerada um desafio analítico e até o presente não foram encontrados registros na literatura para este tipo de caracterização. A estrutura analítica disponível no laboratório não contempla os equipamentos mencionados nos estudos tais como Gasthauer (2008) ou Gonçalves (2001). Outro problema que torna inviável a quantificação dos compostos voláteis refere-se à interação agregado-ligante, fazendo-se necessária uma curva de calibração para cada tipo de ligante, bem como a inexistência de padrões com teor de voláteis conhecidos e similaridade química com a matriz.

Optou-se, então por comparar as amostras analisadas usando-se cálculos semi-quantitativos. Para a amostra sem tempo de cura ($t=0$) considerou-se hipoteticamente com 100 % de hidrocarbonetos. Em caso de perda significativa de voláteis, as áreas dos picos cromatográficos apresentariam diminuição significativa, assim sendo, as porcentagens relativas de voláteis dos ligantes nos tempos de cura de meia hora e 72 h, foram calculadas estabelecendo-se uma linearização simples

para cada ligante em relação a si mesmo no tempo de cura de 0 h. Com base nestes resultados, foram construídos os gráficos das Figuras 35, 36 e 37. Os dados obtidos das áreas dos picos versus o tempo de cura são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Área dos picos versus tempo de cura

Amostras	Tempos de cura	Área corrigida	Desvio padrão	Coeficiente de variação
A	0 h	17433,9	1342,2	7,7
	½ h	12436,0	4450,0	35,8
	72 h	9008,2	749,2	8,3
B	0 h	697460,3	58597,6	8,4
	½ h	503265,6	75385,8	15,0
	72 h	83335,8	27223,2	32,7
C	0 h	124106,0	37342,9	30,1
	½ h	100390,5	11921,0	11,9
	72 h	29598,6	11345,4	38,3
D	0 h	13044,1	4559,4	35,0
	½ h	14873,3	3265,3	22,0
	72 h	13317,6	1355,3	10,2
E	0 h	793474,9	102232,3	12,9
	½ h	760678,5	187108,8	24,6
	72 h	606826,9	344548,2	56,8
F	0 h	24137,0	1873,8	7,8
	½ h	15372,8	2283,6	14,9
	72 h	7774,6	163,7	2,1
CM30	0 h	421067,6	215760,9	51,2
	½ h	424556,9	74150,6	17,5
	72 h	115367,5	32496,8	28,2

FONTE: A autora (2011)

As porcentagens relativas calculadas para os compostos orgânicos volatilizados durante a análise cromatográfica são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Porcentagem relativa de voláteis

Tempos	A(%)	B(%)	C(%)	D(%)	E(%)	F(%)	CM-30 (%)
0 h	100	100	100	100	100	100	100
½ h	71,73	72,16	80,89	114,02	95,87	63,69	100,83
72 h	72,44	16,56	29,48	89,54	79,77	50,57	27,17

FONTE: A autora (2011)

4.2.1 Repetitividade do método de ensaio

A repetitividade de um método refere-se a testes executados sob condições tão constantes, o quanto possível, chamadas condições de repetitividade. Consiste em obter resultados de testes mutuamente independentes pelo mesmo método de ensaio, de material idêntico, em um mesmo laboratório, por um mesmo operador, usando o mesmo equipamento em intervalos de tempo pequenos. O desvio padrão do resultado do teste sob condições de repetitividade é um parâmetro de dispersão da distribuição dos resultados (LOPES, 2003).

Neste caso, foram usadas 10 amostras com massa aproximada de 1,0 g e submetidas ao ensaio de cromatografia e os resultados foram calculados da mesma forma usada para o ensaio normal. A Tabela 18 apresenta os valores obtidos para o teste de repetitividade do método, cujo valor do coeficiente de variação é de 16,90 % (~17,0 %), que ocorre por se tratar de um material com grande complexidade (matriz asfáltica). Esta variação de 17 % é comparada com a variação de resultado obtida nas amostras que possibilitam conhecer os limites de variabilidade normais do ensaio.

Tabela 18 - Repetitividade do método de ensaio

Amostras	Área de integração	Massa (g)	Área corrigida
1	30027,9	0,9999	30030,9
2	32479,9	1,0259	31659,9
3	35812,1	1,0161	35244,7
4	25819,8	1,0387	24857,8
5	25919,8	1,011	25637,8
6	25869,4	1,0307	25098,9
7	24927,6	1,0187	24470,1
8	22706,2	1,1025	20595,2
9	26030,5	1,024	25420,4
10	23638,9	1,0648	22200,3
Média			26143,4
Desvio padrão			4419,6
Coeficiente de variação (%)			16,9

FONTE: A autora (2011)

4.2.2 Identificação dos compostos voláteis presentes nos ligantes

A caracterização das amostras de ligante asfáltico e identificação dos principais picos cromatográficos foi realizada por espectrometria de massa, com o intuito de identificar as estruturas químicas principais presentes nos mesmos e revelou que todas as amostras são compostas principalmente por compostos iso-parafínicos de cadeias ramificadas ligadas a cadeias lineares com até 15 carbonos; compostos parafínicos de cadeias com até 17 carbonos e hidrocarbonetos aromáticos com até dois anéis benzênicos, ligados a cadeias lineares com até 13 carbonos. A Figura 34 apresenta o cromatograma obtido pela análise do CM-30, que apresentou picos cromatográficos semelhantes aos demais ligantes asfálticos analisados.

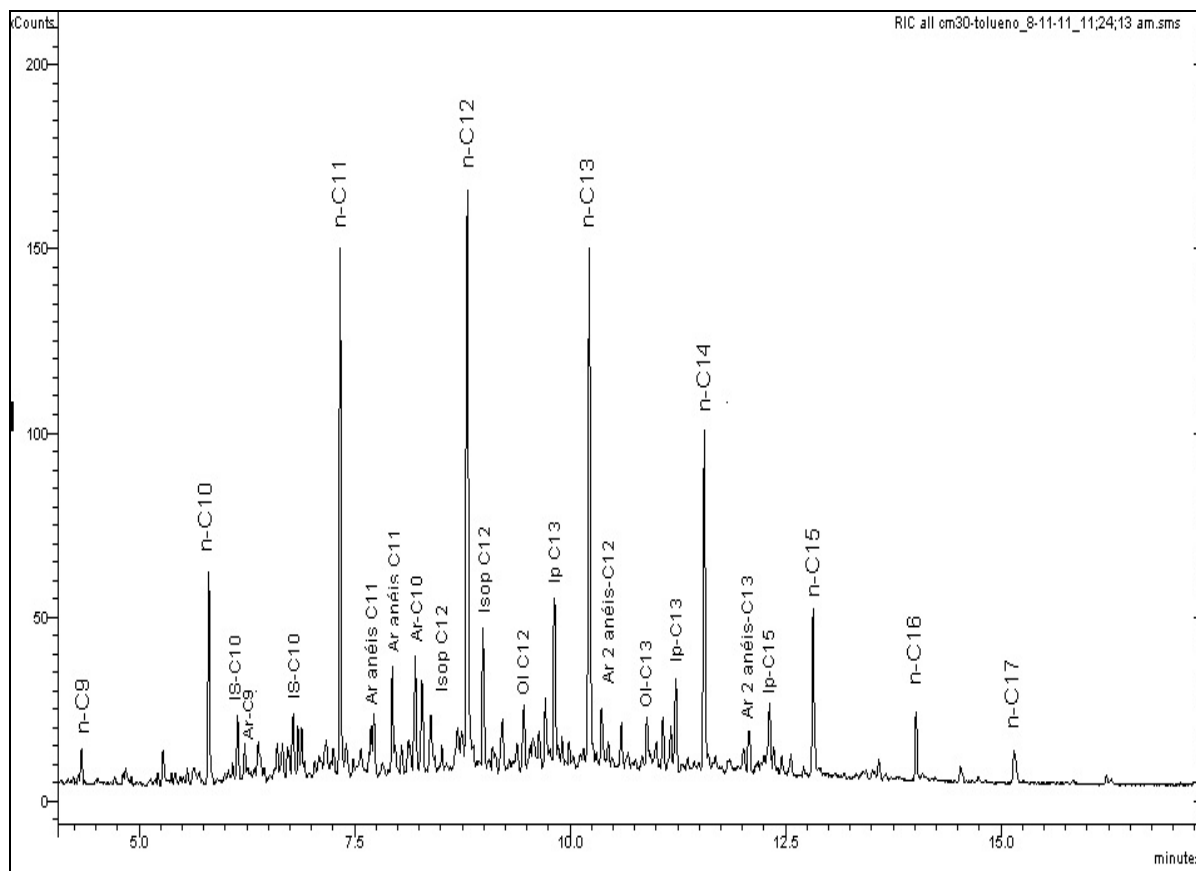


FIGURA 34: Análise cromatográfica da amostra de ligante CM-30
 FONTE: A autora (2011)

A tabela 19 mostra os compostos orgânicos relativos aos principais picos cromatográficos determinados através da espectrometria de massa encontrados em todas as amostras dos ligantes asfálticos analisados.

Tabela 19 - Identificação dos compostos presentes nos ligantes asfálticos estudados

Fórmula	Tipo de composto orgânico	Tempo de ret. (min)
n-C ₉	Hidrocarboneto de cadeia normal ou linear com 09 carbonos	4,24
n-C ₁₀	Hidrocarboneto de cadeia normal ou linear com 10 carbonos	5,75
IP-C ₁₀	Isoparafínicos ligado a cadeia linear com 10 carbonos	6,20
Ar-C ₉	Hidrocarboneto aromático ligado a cadeia linear com 09 carbonos	6,25
Naft-C ₁₀	Naftaleno ligado a cadeia linear com 10 carbonos	6,75; 6,80
Ar-C ₁₀	Hidrocarboneto aromático ligado a cadeia linear com 10 carbonos	6,70; 8,25
Ar	Hidrocarbonetos aromáticos	7,25
n-C ₁₁	Hidrocarbonetos de cadeia linear ou normal com 11 carbonos	7,3
Ar, 2 anéis-C ₁₁	Hidrocarbonetos aromáticos com dois anéis ligados a cadeia linear com 11 carbonos	7,75
IP-C ₁₂	Isoparafínicos ligados a cadeia linear com 12 carbonos	8,15; 8,25
n-C ₁₂	Hidrocarbonetos de cadeia linear ou normal com 12 carbonos	8,75
IP-C ₁₂	Isoparafinas ligadas a cadeias lineares de 12 carbonos	9,0
Ol-C ₁₂	Olefinas com 12 carbonos	9,5
IP-C ₁₃	Isoparafinas com 13 carbonos	9,75; 9,80
n-C ₁₃	Hidrocarbonetos de cadeia normal ou linear com 13 carbonos	10,15
Ar, 2 anéis-C ₁₂	Hidrocarbonetos aromáticos com 02 anéis ligados a cadeias lineares com 12 carbonos	10,4; 10,6
Ol-C ₁₃	Olefinas com 13 carbonos	11,0
IP-C ₁₃	Isoparafínicos com 13 carbonos	11,10
IP-C ₁₄	Isoparafínicos com 14 carbonos	11,25
n-C ₁₄	Hidrocarbonetos de cadeia linear ou normal com 14 carbonos	11,5

Continua

Conclusão

Ar, 2anéis-C ₁₃	Hidrocarbonetos aromáticos com 02 anéis ligados a cadeias lineares com 13 carbonos	12,00
IP-C ₁₅	Isoparafinicos com 15 carbonos	12,30
n-C ₁₅	Hidrocarbonetos de cadeia linear ou normal com 15 carbonos	12,75
n-C ₁₆	Hidrocarbonetos de cadeia linear ou normal com 16 carbonos	14,0
n-C ₁₇	Hidrocarbonetos de cadeia linear ou normal com 17 carbonos	15,15

FONTE: NIST (2011)

4.2.3 Interpretação dos resultados das amostras estudadas

Para a discussão dos resultados, analisou-se separadamente todos os resultados obtidos pela análise cromatográfica, porém observou-se a existência de grupos de amostras com resultados semelhantes. Considerando que todas as amostras possuem as características de emulsão asfáltica, com exceção do CM-30, separou-se as amostras em quatro grupos, a saber:

- Amostras com liberação rápida de voláteis:** são aquelas que apresentam uma redução considerável até meia hora de cura, mantendo-se estáveis logo depois deste período. Fazem parte deste grupo as amostras A e F;
- Amostras com liberação contínua de voláteis:** são aquelas em que há uma evaporação considerável após meia hora de cura e continua a evaporação de forma significativa até 72 h de cura. Fazem parte deste grupo as amostras B e C;
- Amostras com perfil estável de liberação de voláteis:** são aquelas em que a evaporação é mínima até meia hora de cura, mantendo-se dentro do limite de variação do método (17 % neste caso) até 72 h. Enquadram-se neste perfil as amostras D e E;
- Amostra com liberação lenta de voláteis:** é aquela que mantém a mesma porcentagem de voláteis da primeira hora, apresentando evaporação

significativa ao término de 72 h de cura. Apresenta esta característica a amostra de CM-30.

Segue as discussões dos resultados obtidos através da análise cromatográfica para cada grupo em questão:

4.2.3.1 Amostras com liberação rápida de voláteis

O gráfico apresentado na Figura 35 mostra redução significativa do teor de voláteis da amostra “A” em meia hora de cura, mantendo este valor constante até 72 h de exposição atmosférica do material. O comportamento apresentado é característico ao de uma emulsão asfáltica, o que corresponde à sua aplicabilidade em campo. A amostra “F” enquadra-se no mesmo perfil, apresentando perda significativa de voláteis após meia hora de cura, mantendo-se constante até o período de 72 h.

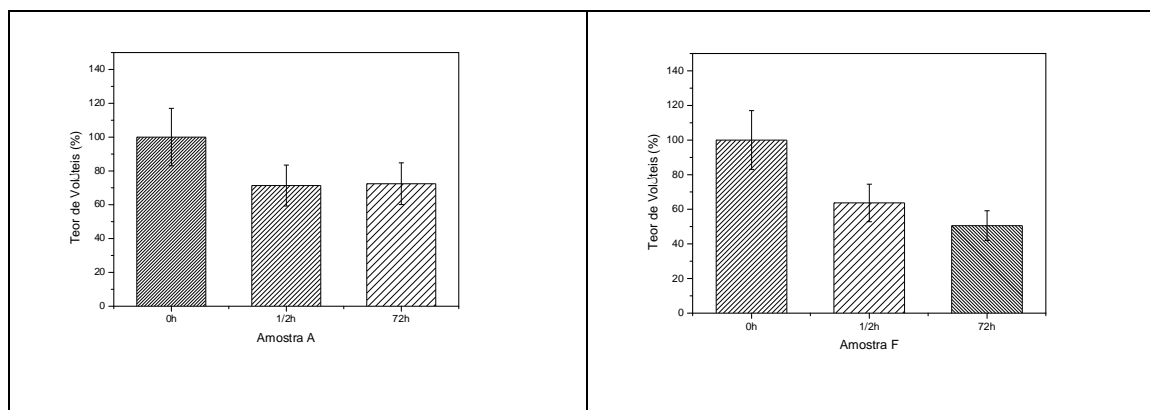


FIGURA 35: Teor de voláteis – Amostras A e F
FONTE: A autora (2011)

As Figuras 36 e 37 mostram o resultado obtido através da análise cromatográfica das amostras, atribuindo-se a redução das áreas de integração à perda de compostos voláteis leves, verificando-se ao final de 72 h a redução do tamanho e do número de picos cromatográficos, que podem ser atribuídos aos

compostos de maior peso molecular, que não são volatilizados a esta temperatura. O deslocamento da linha de base ocorre devido ao aumento da temperatura e os picos que aparecem no tempo de 4 minutos, atribuídos aos aditivos presentes na amostra.

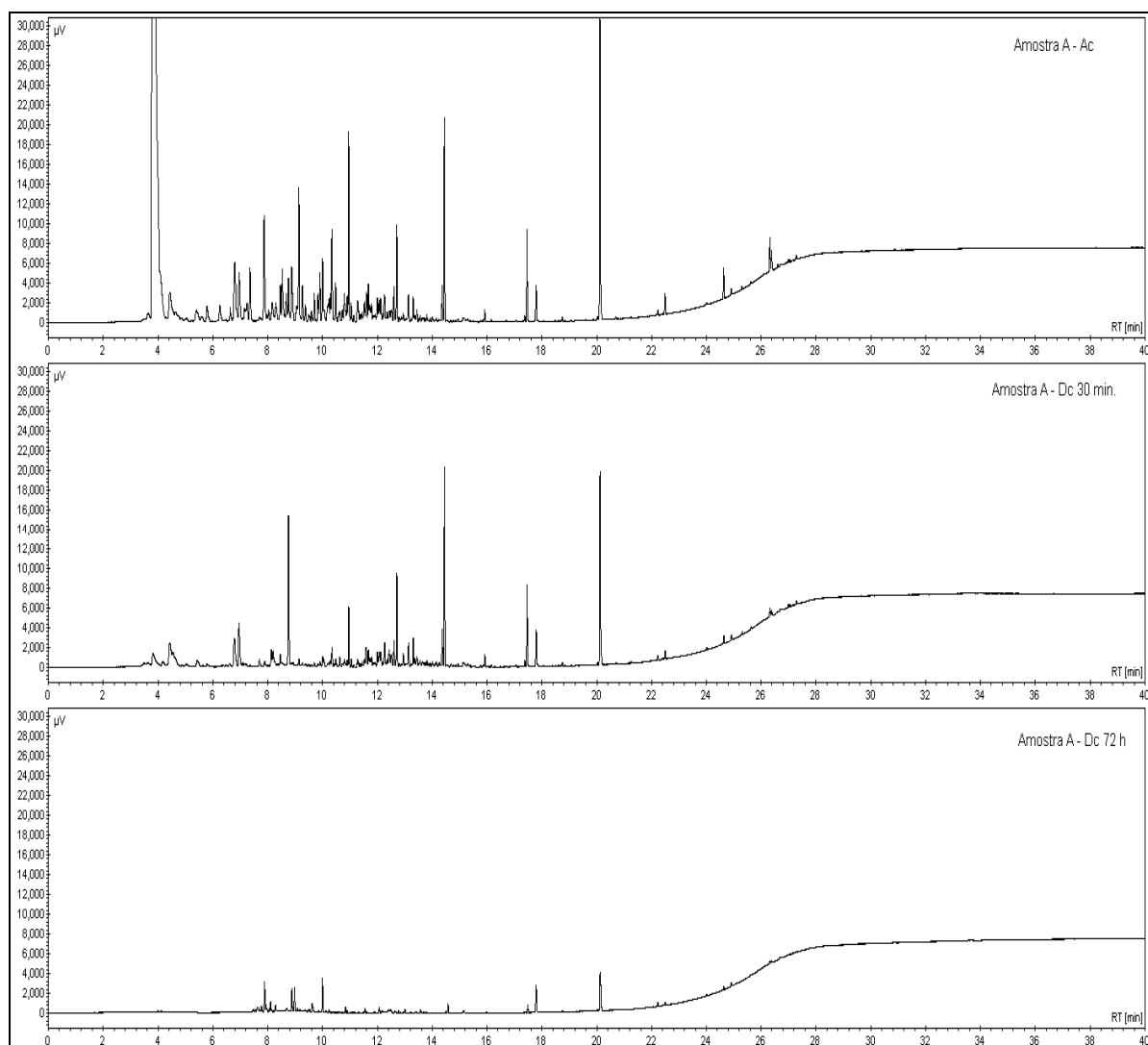


FIGURA 36: Análise cromatográfica da amostra A
FONTE: A autora (2011)

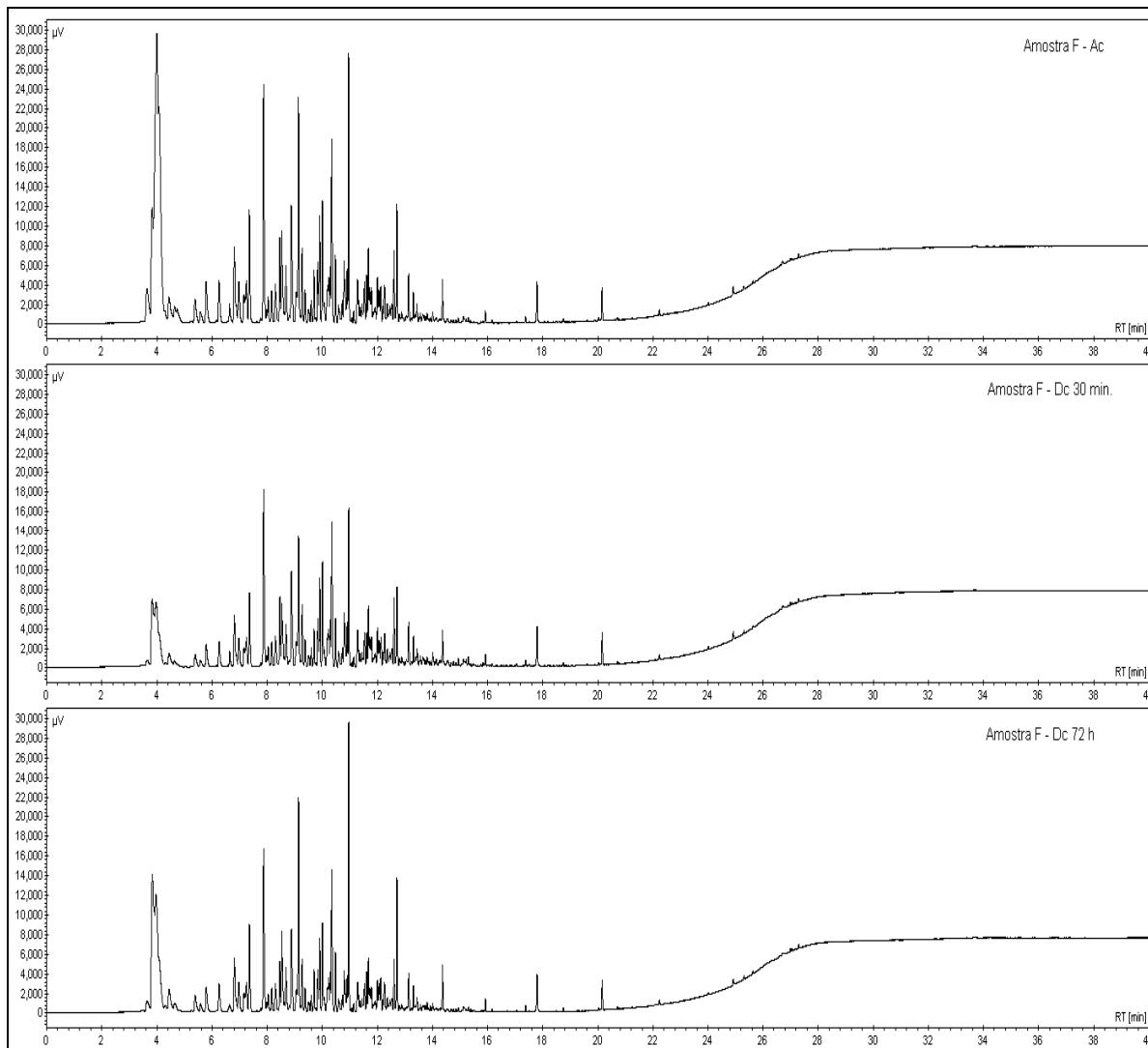


FIGURA 37: Análise cromatográfica da amostra F
FONTE: A autora (2011)

Este comportamento é esperado para este tipo de ligante, uma vez que em meia hora de aplicação do produto sobre a camada de imprimação, já tenha cessado a sua secagem, sendo possível a liberação da pista para o tráfego de veículos.

4.2.3.2 Amostras com liberação contínua de voláteis

Os gráficos apresentados na Figura 38 mostram a tendência de redução do teor de voláteis das amostras B e C em função do tempo de cura. Observa-se que esta redução é significativa a partir de meia hora de cura, acentuando-se ao longo do tempo.

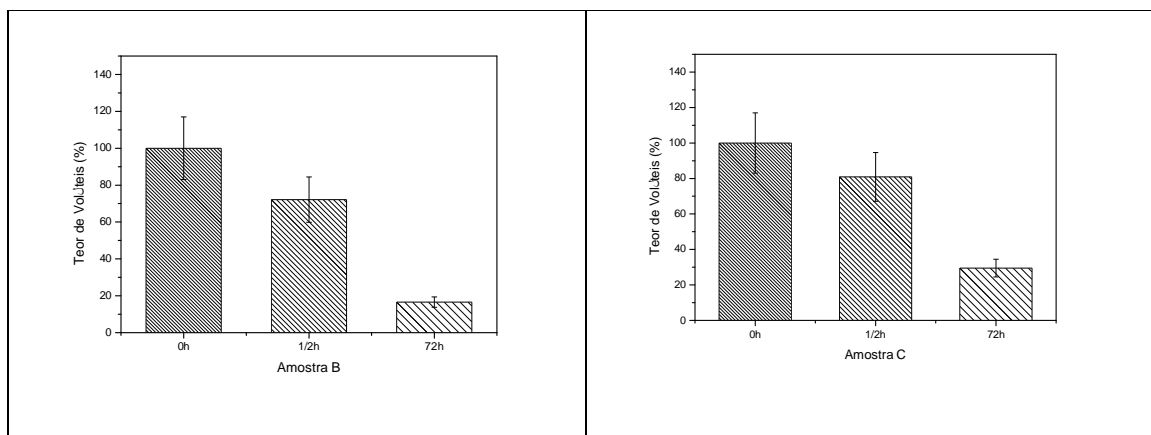


FIGURA 38: Teor de voláteis – Amostras B e C
FONTE: A autora (2011)

Os cromatogramas apresentados nas Figuras 39 e 40 mostram os picos cromatográficos obtidos durante a análise para ambas as amostras. A redução da área de integração para ambas, nos tempos de cura do material, é compatível à análise dos resultados apresentadas pela Figura 38.

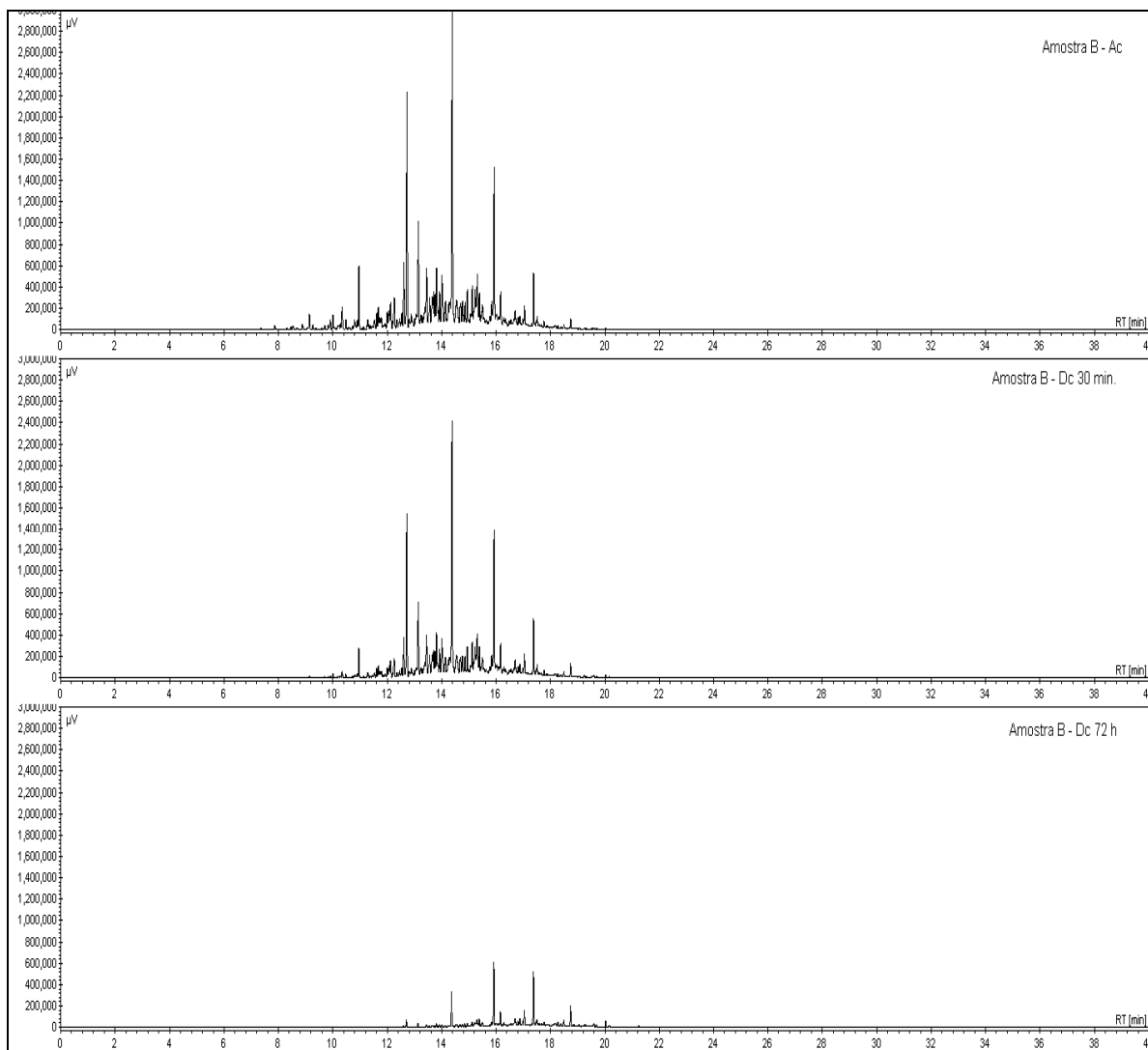


FIGURA 39: Análise cromatográfica da amostra B
FONTE: A autora (2011)

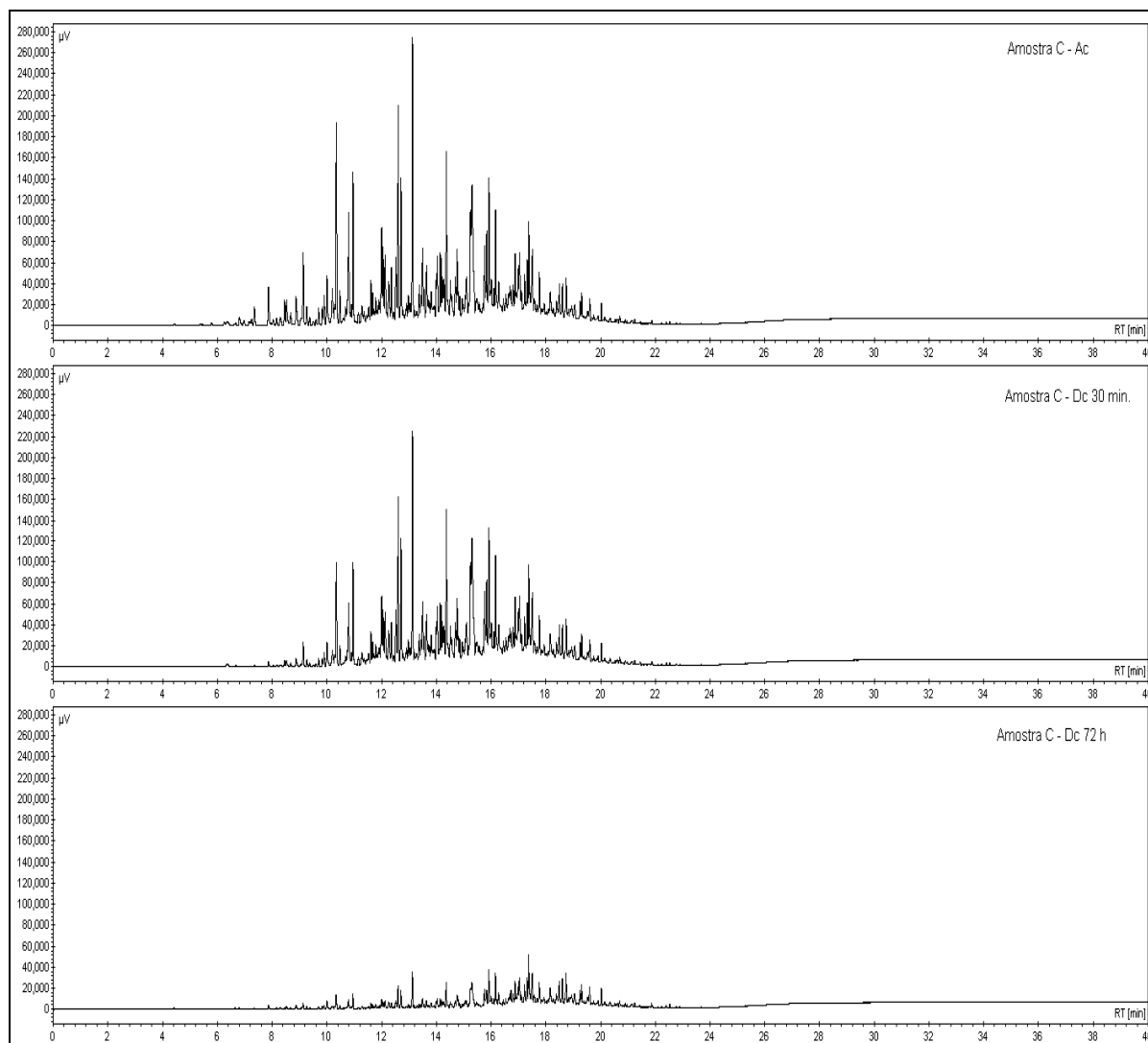


FIGURA 40: Análise cromatográfica da amostra C
FONTE: A autora (2011)

Este comportamento não é esperado para estas amostras, as quais possuem características de emulsão asfáltica. Neste caso, não existem informações detalhadas a respeito da composição química destes materiais, que possibilite discutir mais os resultados.

4.2.3.3 Amostras com perfil estável de liberação de voláteis

Os gráficos apresentados na Figura 41 apresentam o comportamento de evaporação de compostos voláteis das amostras D e E, as quais são classificadas como emulsões asfálticas.

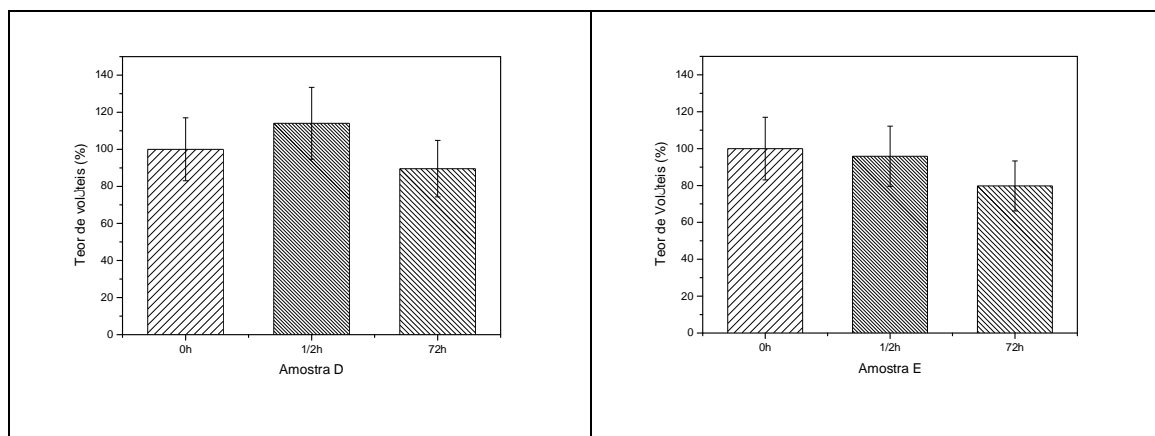


FIGURA 41: Teor de voláteis – Amostras D e E
FONTE: A autora (2011)

Observa-se pelos gráficos da Figura 41, que a liberação de compostos voláteis mantém-se estável até 72 h, ausência de evaporação. Porém, visualmente, durante o experimento, percebeu-se que houve de fato a cura do material, no entanto, a não liberação dos voláteis pode ter ocorrido porque a estrutura polimérica reticular do ligante aprisionou os compostos voláteis, os quais evaporam facilmente se submetidos a uma temperatura mais alta.

As Figuras 42 e 43 mostram que existe coerência entre os resultados apresentados nos cromatogramas e nos gráficos apresentados na Figura 41. Observa-se, pelos cromatogramas, a presença de maiores frações de hidrocarbonetos parafínicos na amostra D e o aparecimento de um pico no tempo de integração de 4 minutos, que pode ser atribuído a presença de aditivos.

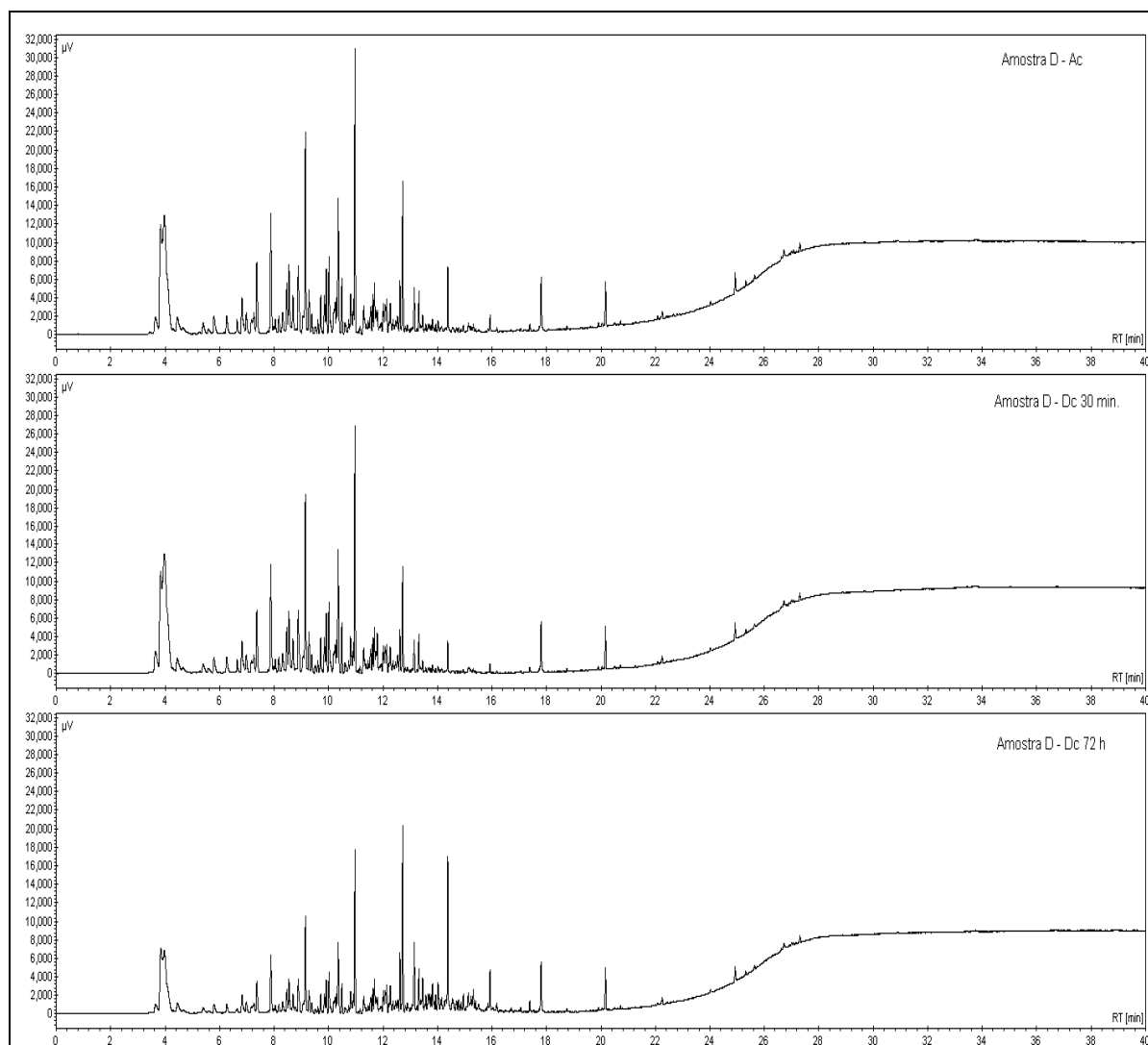


FIGURA 42: Análise cromatográfica da amostra D
FONTE: A autora (2011)

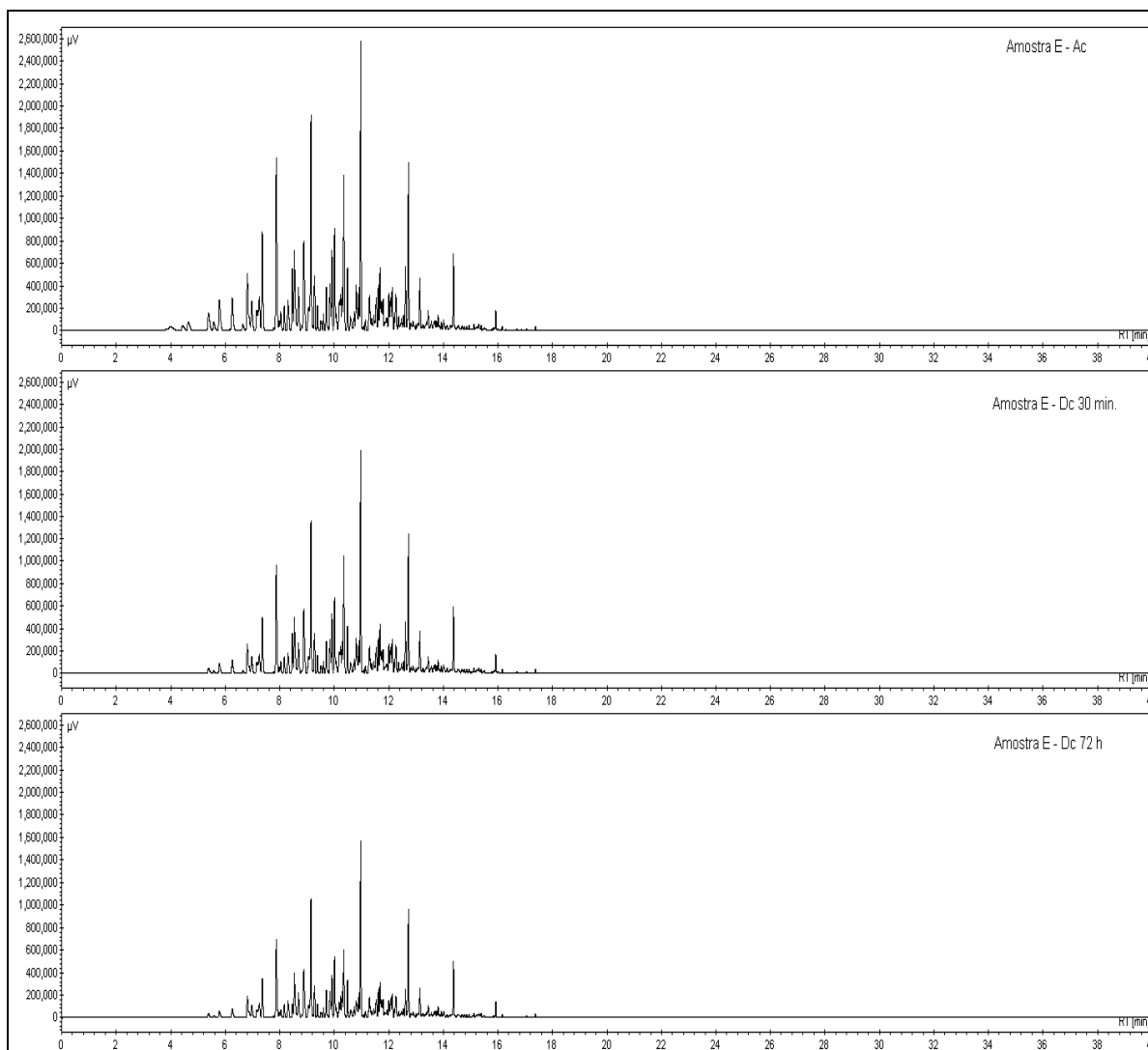


FIGURA 43: Análise cromatográfica da amostra E
FONTE: A autora (2011)

4.2.3.4 Amostra com liberação lenta de voláteis

A Figura 44 apresenta o comportamento da amostra do ligante asfáltico CM - 30 e é considerada como uma amostra de liberação lenta de voláteis, pois, como se pode observar pelo gráfico de barras, nos primeiros 30 minutos, a redução da área atribuída à evaporação de compostos voláteis manteve-se estável, apresentando redução significativa somente após 72 h de cura do produto.

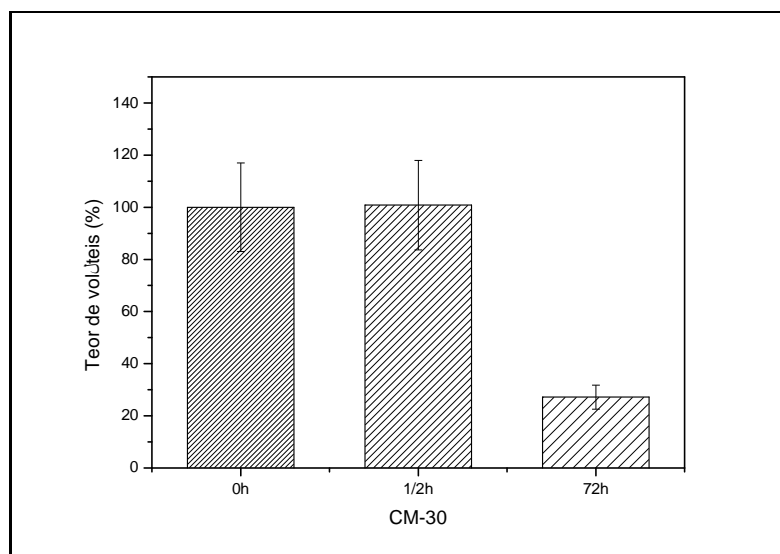


FIGURA 44: Teor de voláteis – Amostra de CM-30
FONTE: A autora (2011)

A Figura 45 refere-se ao cromatograma da amostra de ligante, CM-30, que apresenta a diminuição da área de integração dos picos cromatográficos, com número de carbonos superior a 12, em função do tempo de evaporação. Os picos relativos aos compostos leves desaparecem após 12 minutos da corrida cromatográfica, permanecendo somente os hidrocarbonetos de cadeia mais longa e peso molecular maior, condizente com o gráfico de barras apresentado na Figura 44.

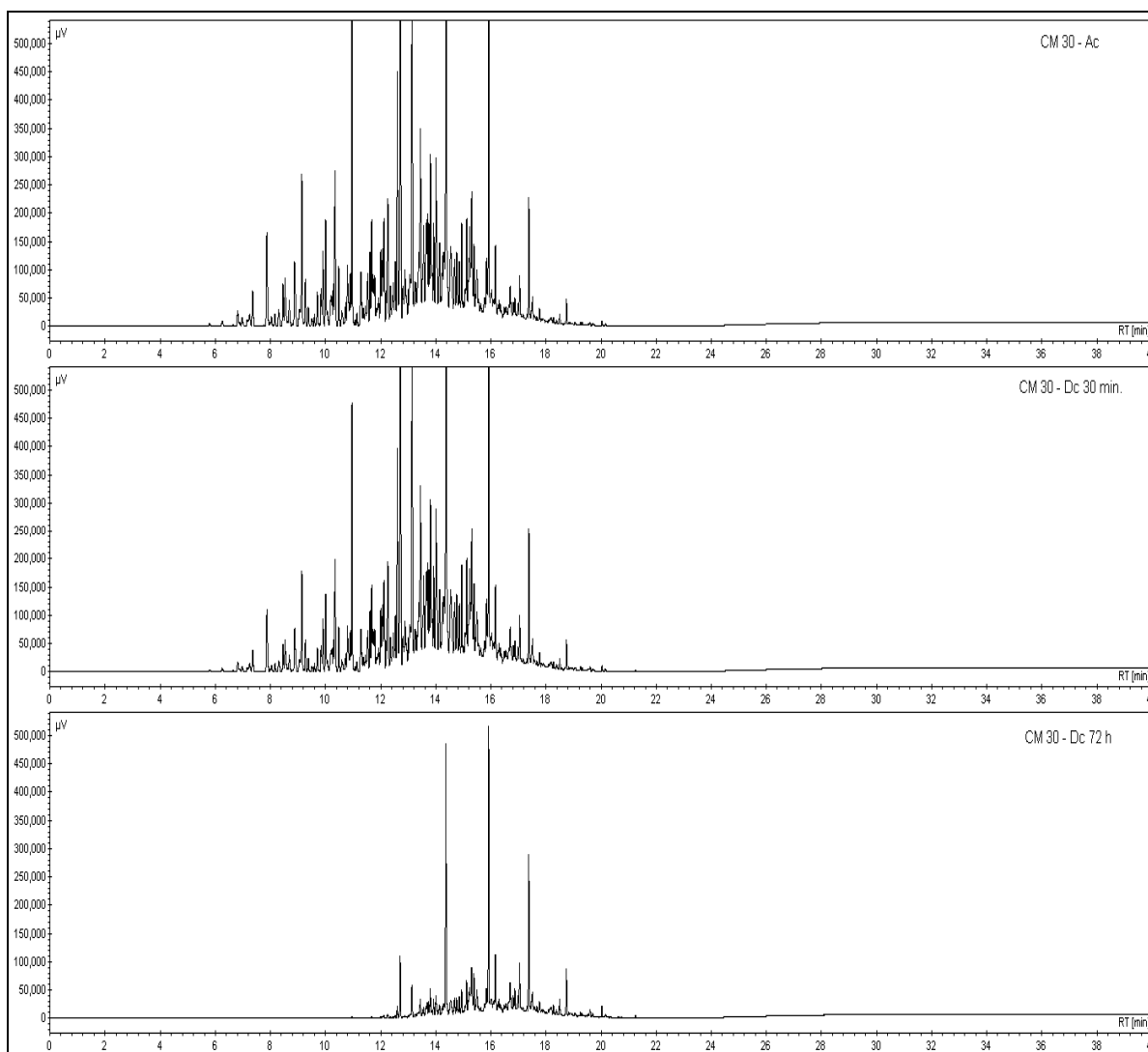


FIGURA 45: Análise cromatográfica da amostra CM30
FONTE: A autora (2011)

Pela interpretação do gráfico de barras e do cromatograma, conclui-se que o comportamento apresentado pelo CM-30 é condizente com a especificação de uso do produto, que determina um tempo de cura de 72 h para este tipo de ligante asfáltico em função da sua composição química. A região do cromatograma correspondente ao tempo de retenção de até 12 minutos é atribuída principalmente à presença de hidrocarbonetos leves tais como os que compõem o querosene, que é o principal diluente do CM-30.

4.3 Termogravimetria (TG)

O efeito da temperatura, do ar, da luz solar, da chuva e do tempo, propiciam o envelhecimento do asfalto, o qual resulta no endurecimento da mistura asfáltica. Com o tempo, o enrijecimento afeta as características da mistura asfáltica quanto à flexibilidade, o que contribui para o aparecimento de trincas e a degradação do mesmo. As análises térmicas estão diretamente relacionadas ao envelhecimento do ligante asfáltico, que por sua vez é um fenômeno que tem grande influência no desempenho da mistura asfáltica. A exposição do ligante às altas temperaturas e às intempéries propicia a perda de voláteis e a sua oxidação (CAVALCANTI, 2010).

De modo geral, observou-se por meio da análise dos resultados obtidos pela termogravimetria dos ligantes asfálticos misturados ao agregado, que todas as amostras apresentam estágios de decomposição térmica semelhantes, devido à composição química comum entre os mesmos.

A análise termogravimétrica (TG) das amostras estudadas explorou uma faixa de temperatura de 0 a 800 °C, onde observa-se na primeira região, até 100 °C, uma perda de massa que pode ser atribuída principalmente à evaporação dos compostos voláteis a esta temperatura (água e hidrocarbonetos leves e médios).

Na faixa de temperatura de 100 a 400 °C, ocorrem as reações de pirólise, à medida que a temperatura se eleva, aumentam as reações químicas de craqueamento, nas quais as ligações C-C, C-H e C-heteroátomo são quebradas produzindo radicais livres e reativos, que podem continuar o seu próprio craqueamento, ou contribuir para a separação de materiais com baixa relação C-H (KÖK, 1995). Na região de temperaturas até 400 °C, observam-se a perda de massa, que pode ser atribuída às frações de maltenos e asfaltenos. A partir de 400 °C ocorre a perda de frações mais pesadas do asfalto, a perda relativa à água de cristalização. A partir de 600 °C inicia-se a formação do coque e o resíduo da reação é composto por material inorgânico, que, neste caso é a sílica proveniente do agregado rochoso e sais minerais. As Figuras 46 a 52 apresentam as curvas termogravimétricas obtidas e as Tabelas 20 a 26, apresentam o número de estágios de decomposição térmica para as amostras nos tempos de cura especificados e as porcentagens relativas à perda de massa em cada um destes estágios.

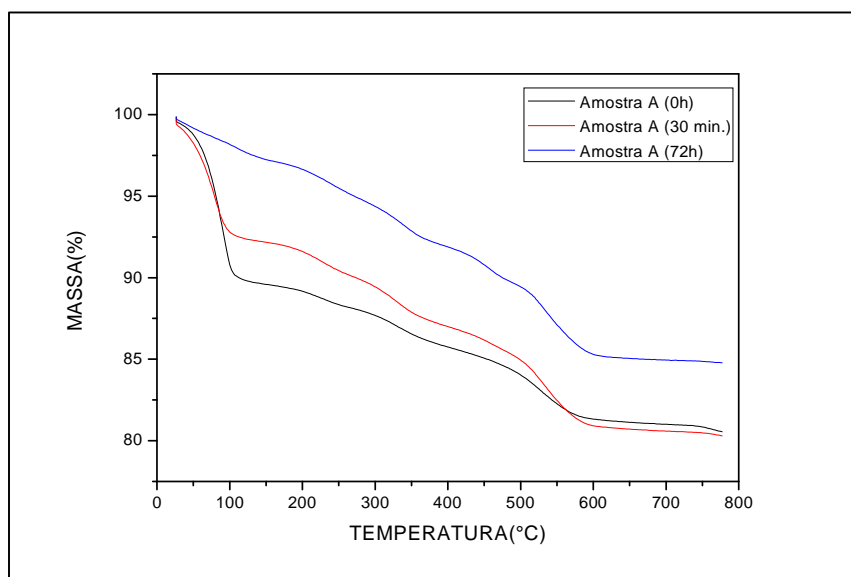


FIGURA 46: Amostra A – Termogravimetria
 FONTE: A autora (2011)

Tabela 20 - Decomposição térmica da amostra A

Tempo	Eventos	Temperaturas	Perdas de massa (%)
0 h	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	10,5
	2	150 °C até 600 °C	8,5
	3	600 °C até 800 °C	1,0
Total:			20,0
Resíduo			80,0
30 min.	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	8,0
	2	150 °C até 600 °C	11,0
	3	600 °C até 800 °C	1,0
Total			20,0
Resíduo			80,0
72 h	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	2,5
	2	150 °C até 600 °C	11,5
	3	600 °C até 800 °C	1,5
Total			15,5
Resíduo			84,5

FONTE: A autora (2011)

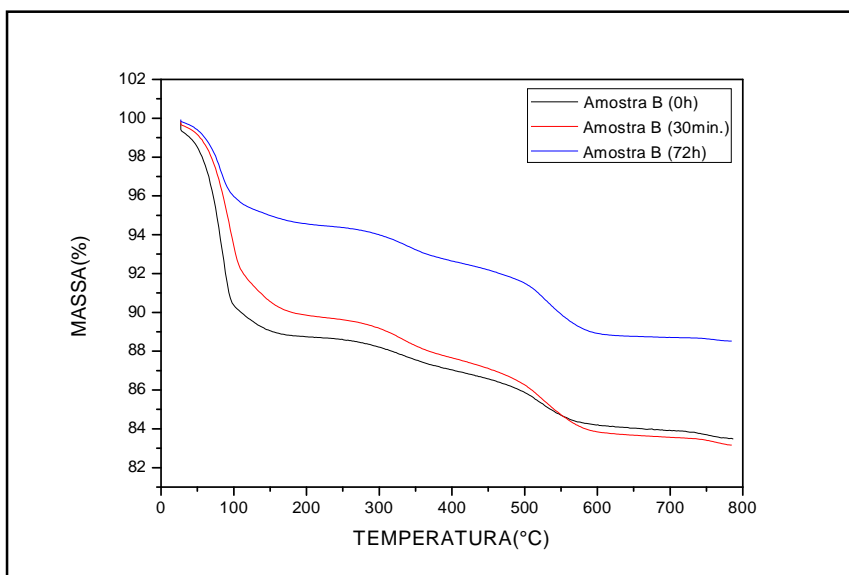


FIGURA 47: Amostra B – Termogravimetria
 FONTE: A autora (2011)

Tabela 21 - Decomposição térmica da amostra B

Tempo	Nº de eventos térmicos	Temperaturas	Perdas de massa (%)
0 h	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	11,0
	2	150 °C até 600 °C	4,5
	3	600 °C até 800 °C	1,0
Total			16,5
Resíduo			83,5
30 min.	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	9,0
	2	150 °C até 600 °C	7,0
	3	600 °C até 800 °C	1,0
Total			17,0
Resíduo			83,0
72 h	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	5,0
	2	150 °C até 600 °C	7,0
	3	600 °C até 800 °C	0,5
Total			12,5
Resíduo			87,5

FONTE: A autora (2011)

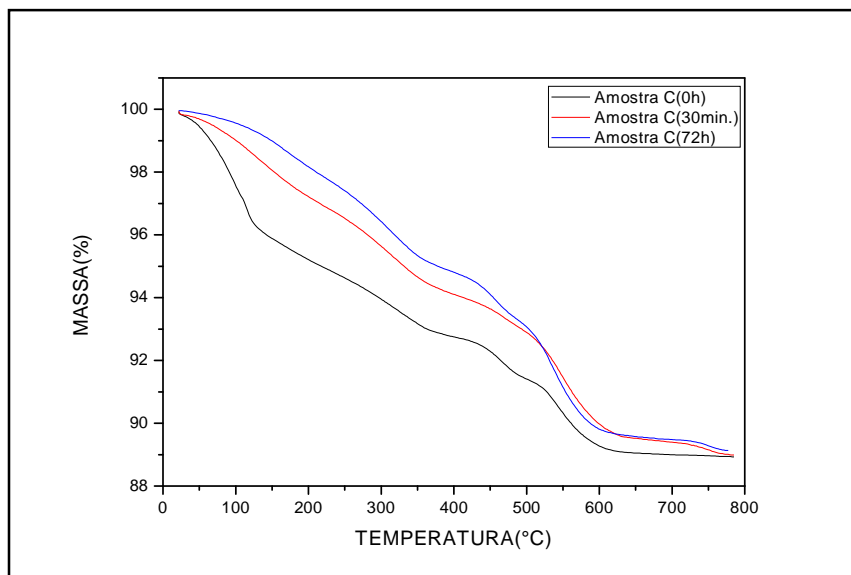


FIGURA 48: Amostra C – Termogravimetria
 FONTE: A autora (2011)

Tabela 22 - Decomposição térmica da amostra C

Tempo	Nº de eventos térmicos	Temperaturas	Perdas de massa (%)
0 h	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	4,1
	2	150 °C até 600 °C	10,7
	3	600 °C até 800 °C	1,8
Total			16,6
Resíduo			83,4
30 min.	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	4,1
	2	150 °C até 600 °C	6,6
	3	600 °C até 800 °C	0,33
Total			11,0
			89,0
72 h	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	4,0
	2	150 °C até 600 °C	8,0
	3	600 °C até 800 °C	0,5
Total			12,5
Resíduo			87,5

FONTE: A autora (2011)

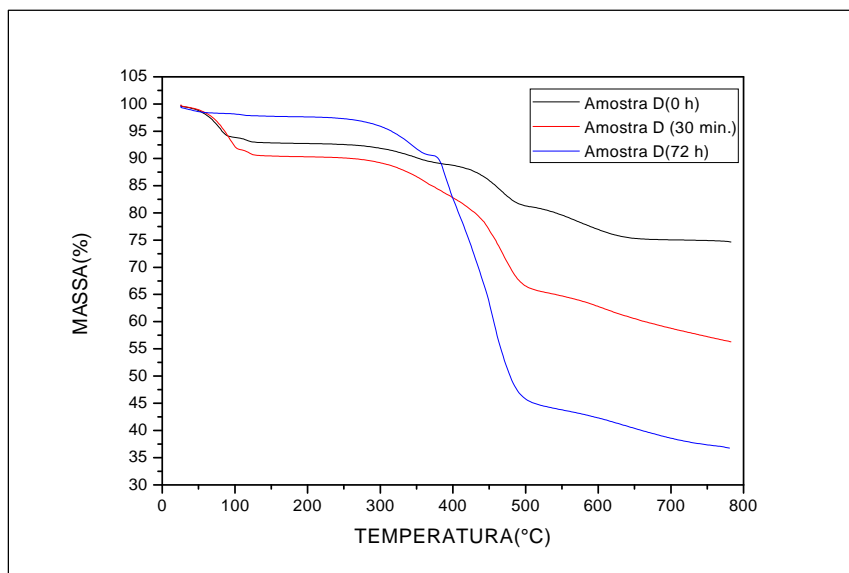


FIGURA 49: Amostra D – Termogravimetria
 FONTE: A autora (2011)

Tabela 23 - Decomposição térmica da amostra D

Tempo	Nº de eventos térmicos	Temperaturas	Perda de massa (%)
0h	1	20 °C (T_{onset}) até 150 °C	7,0
	2	150 °C até 600 °C	16,0
	3	600 °C até 800 °C	2,0
Total			25,0
Resíduo			75,0
30 min.	1	20 °C (T_{onset}) até 150 °C	9,15
	2	150 °C até 600 °C	38,0
	3	600 °C até 800 °C	6,0
Total			53,15
Resíduo			46,85
72 h	1	20 °C (T_{onset}) até 150 °C	2,0
	2	150 °C até 600 °C	56,0
	3	600 °C até 800 °C	4,5
Total			62,5
Resíduo			37,5

FONTE: A autora (2011)

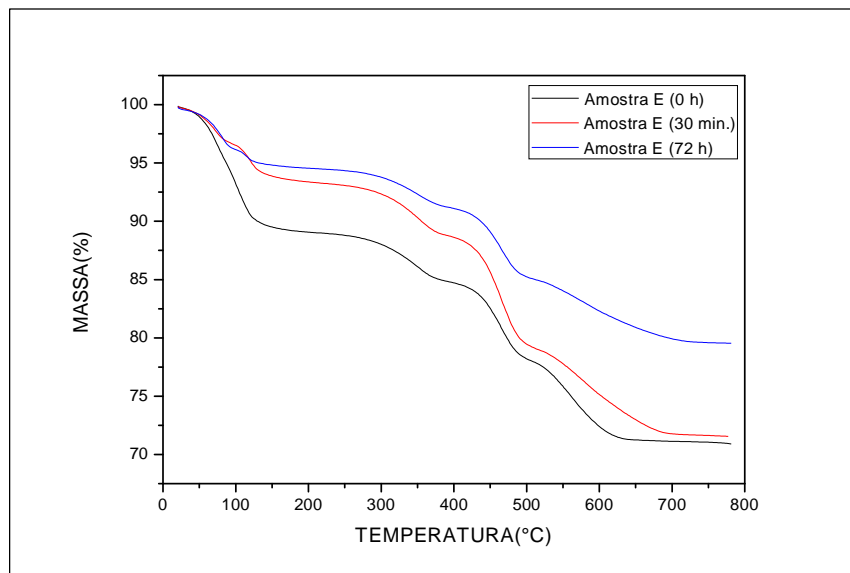


FIGURA 50: Amostra E – Termogravimetria

FONTE: A autora (2011)

Tabela 24 - Decomposição térmica da amostra E

Tempo	Nº de eventos térmicos	Temperaturas	Perdas de massa (%)
0 h	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	10,5
	2	150 °C até 600 °C	17,1
	3	600 °C até 800 °C	1,45
Total			29,1
Resíduo			70,9
30 min.	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	6,2
	2	150 °C até 600 °C	18,7
	3	600 °C até 800 °C	3,6
Total			28,5
Resíduo			71,5
72 h	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	5,2
	2	150 °C até 600 °C	12,5
	3	600 °C até 800 °C	2,79
Total			20,5
Resíduo			79,5

FONTE: A autora (2011)

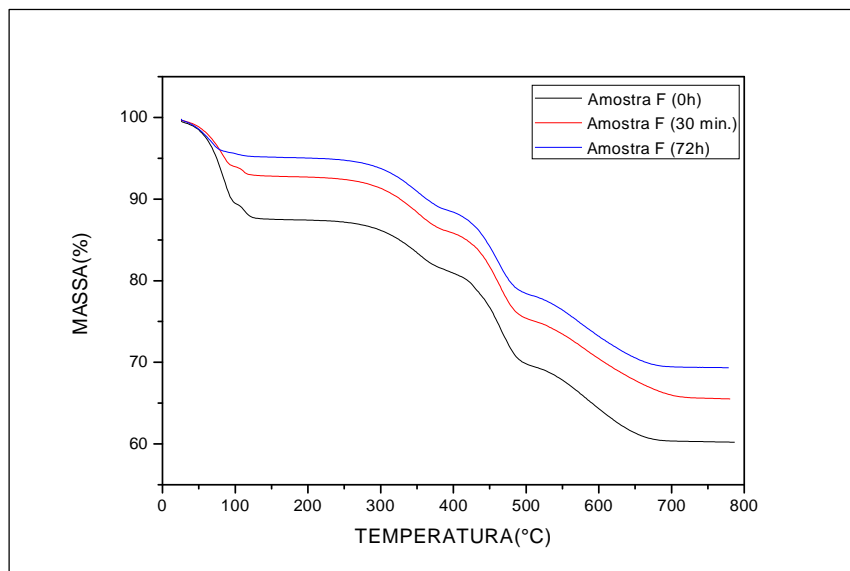


FIGURA 51: Amostra F – Termogravimetria
 FONTE: A autora (2011)

Tabela 25 - Decomposição térmica da amostra F

Tempo	Nº de eventos térmicos	Temperaturas	Perdas de massa (%)
0 h	1	20 °C(T_{onset}) até 150 °C	12,5
	2	150 °C até 600 °C	22,9
	3	600 °C até 800 °C	4,4
Total			39,8
Resíduo			60,2
30 min.	1	20 °C(T_{onset}) até 150 °C	7,2
	2	150 °C até 600 °C	22,3
	3	600 °C até 800 °C	5,0
Total			34,5
Resíduo			65,5
72 h	1	20 °C(T_{onset}) até 150 °C	4,9
	2	150 °C até 600 °C	21,8
	3	600 °C até 800 °C	4,0
Total			30,7
Resíduo			69,3

FONTE: A autora (2011)

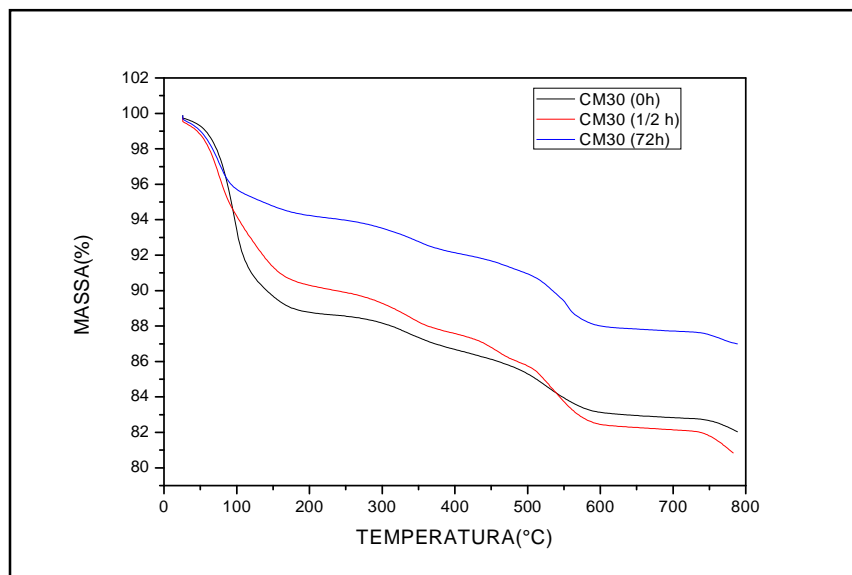


FIGURA 52: Amostra CM30 – Termogravimetria

FONTE: A autora (2011)

Tabela 26 - Decomposição térmica da amostra CM-30

Tempo	Nº de eventos térmicos	Temperaturas	Perdas de massa (%)
0 h	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	10,4
	2	150 °C até 600 °C	6,5
	3	600 °C até 800 °C	1,0
	Total		17,9
	Resíduo		82,1
30 min.	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	8,6
	2	150 °C até 600 °C	9,0
	3	600 °C até 800 °C	1,5
	Total		19,1
	Resíduo		80,9
72 h	1	20 °C(T _{onset}) até 150 °C	5,2
	2	150 °C até 600 °C	6,8
	3	600 °C até 800 °C	1,0
	Total		13,0
	Resíduo		87,0

FONTE: A autora (2011)

Ao analisar os gráficos, pode-se observar que todas as amostras nos tempos de cura de 0 h e 30 minutos, apresentam perda inicial de massa próximo ou igual a 10 %, nas temperaturas de até 100 °C. As amostras referentes ao tempo de cura de 72 h apresentam uma perda de massa mínima nesta faixa de temperatura, que confirma a perda dos compostos voláteis pelo processo natural de cura do ligante asfáltico.

Nesta perspectiva, ao final da decomposição térmica, as massas de resíduos remanescentes da mesma amostra nos diferentes tempos de cura são parecidas, como é o caso da amostra “C”, que apresenta toda a matéria orgânica decomposta de maneira semelhante nos três tempos de cura. Este comportamento pode ser atribuído à uniformidade da amostra e à interação perfeita entre o agregado e o ligante asfáltico, o qual proporcionou uma amostragem mais eficiente, sendo esta que apresentou menor massa de compostos volatilizados até 150 °C, o que comprova a sua indicação para o uso como alternativa ecológica.

No entanto, sendo uma amostra heterogênea, composta de duas fases distintas, as diferenças nas quantidades de resíduos são aceitáveis, desde que não sejam muito grandes, como é o caso da amostra D, cuja inversão das curvas calorimétricas referentes aos tempos de cura de 30 minutos e de 0 hora não é real, pois se deve ao fato de apresentar maior quantidade de matéria inorgânica devido a falhas no processo de amostragem. As diferenças consideráveis entre as massas de resíduos ocorreram devido à presença de sólidos inorgânicos, não volatilizados na temperatura de ensaio.

As demais amostras apresentam uma tendência de decomposição de maneira semelhante para as amostras nos tempos de cura de 0 h e trinta minutos, o que determina que a ação do tempo e a exposição prolongada do ligante asfáltico ocasionam a perda quase completa dos compostos voláteis.

Os dados apresentados nas tabelas referentes às perdas de massa nos estágios de decomposição térmica das amostras podem ser comparados, porém com algumas aproximações, às perdas de compostos voláteis quantificadas pelos ensaios cromatográficos.

4.4 Espectrometria na região do Infravermelho (FTIR)

Com o objetivo de investigar os grupos funcionais presentes nas amostras de ligantes asfálticos, foram realizadas análises de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

Analisando os resultados obtidos pelos espectros de FTIR dos ligantes asfálticos, pôde-se observar que houve semelhanças entre as amostras, fato que ocorre devido à presença de grupos funcionais, em comum, entre os mesmos. A Figura 53 apresenta os espectros obtidos das amostras A e F e a Figura 54, por sua vez, apresenta os espectros obtidos pelas amostras B, C, D e E.

O espectro obtido por meio da análise do CM-30 é apresentado na Figura 55 e mostra um perfil diferente das demais amostras, porém os grupos funcionais principais são os mesmos.

4.4.1 Espectros de FTIR das amostras A a F

Os espectros de FTIR das amostras A e F (Fig.53) e das amostras B, C, D e E (Fig.54), são apresentados separadamente devido às diferenças entre os espectros, porém as principais bandas de absorção são as mesmas para todas as amostras.

Sabe-se que cada substância tem uma receptividade diferente ao espectro de infravermelho dependendo dos grupos funcionais presentes na molécula. No entanto, a espectroscopia de infravermelho não possibilita a quantificação de compostos, mas somente a análise qualitativa dos grupos funcionais presentes nas amostras. Ao analisar os espectros obtidos pelas análises dos ligantes asfálticos pode-se dizer que:

- a) os grupos funcionais são os mesmos presentes em todas as amostras de emulsões asfálticas, como pode ser observado nas Figuras 57 e 58;

b) as vibrações (3) que ocorrem na região espectral próxima de 1600 cm^{-1} nas amostras A até F, são características de estiramento das ligações presentes no anel aromático;

c) a frequência das ligações C=C é menor que as ligações C=O.

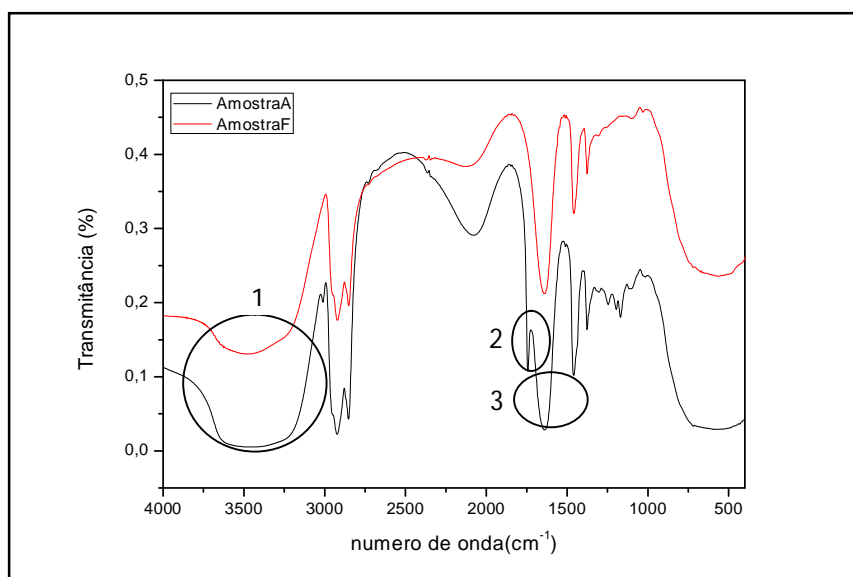


FIGURA 53: Espectros de FTIR das amostras dos ligantes A e F
 FONTE: A autora (2011)

A região espectral circulada e identificada (1), também presente nos espectros mostrados na Figura 54, é caracterizada pela presença do grupo funcional OH, não sendo atribuída às funções álcool ou fenol, por exemplo, e sim à presença de água livre nas amostras das emulsões, apesar destes grupos terem a mesma região de absorção no espectro de infravermelho. Esta banda de absorção é inexistente no espectro da amostra do CM-30, como será discutido adiante.

O aparecimento de uma banda de absorção (2) na região de 1750 cm^{-1} , também presente no espectro da amostra de ligante CM-30 (Fig.55) pode ser atribuída à vibração de estiramento de uma ligação do tipo C=O característico da formação de um grupo carbonílico, decorrente da oxidação do ligante asfáltico ou da presença de material oxidado. Este fato demonstra a similaridade química entre as duas amostras.

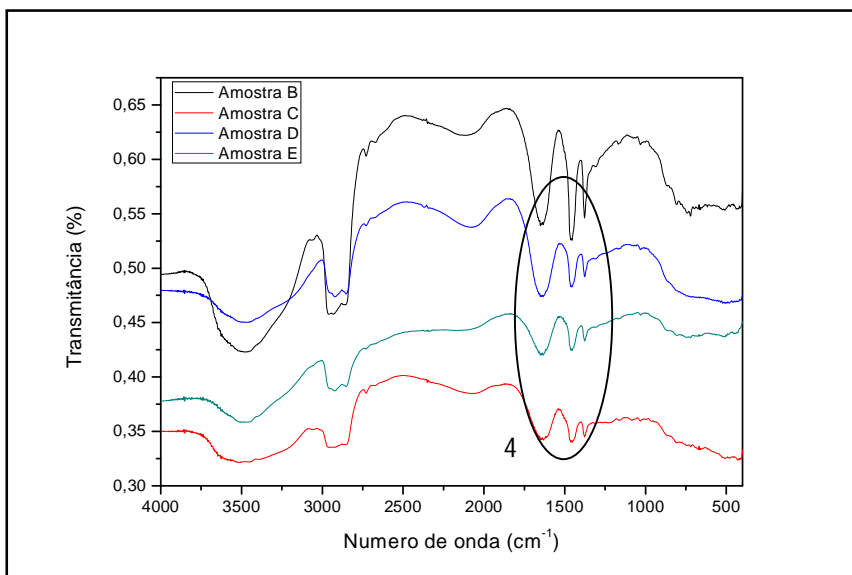


FIGURA 54: Espectros de FTIR das amostras dos ligantes B, C, D e E
FONTE: A autora (2011)

A região espectral compreendida entre 1750 a 1250 cm^{-1} circulada e identificada (4) apresenta várias bandas de absorção e é reconhecida como a área de impressão digital da amostra, e é caracterizada por vibrações de estiramentos e torções de ligações entre ligações do tipo C-C e C=C características de hidrocarbonetos saturados e aromáticos comuns nas estruturas dos asfaltenos e resinas presentes no asfalto. As atribuições às bandas de absorção obtidas pela análise dos ligantes asfálticos A até F estão descritas na Tabela 26.

Tabela 26 - Atribuições das bandas de FTIR para as amostras A até F.

Bandas	Atribuições
3519 a 3246 cm ⁻¹	Vibração de estiramento das ligações do grupo O-H (ν O-H) provenientes da presença de grupo OH de água livre presente nas amostras com características de emulsões asfálticas, onde o solvente principal é água.
2981 a 2920 cm ⁻¹	Estiramento das ligações C-H Sp ² (ν C-H Sp ²) proveniente de ligações entre hidrocarbonetos insaturados.
2895 a 2850 cm ⁻¹	Estiramento simétrico das ligações C-H do grupo metila (ν_s CH ₃) proveniente de hidrocarbonetos saturados e radicais metila.
2729 cm ⁻¹	Deformação axial da ligação C-H, que pode ser atribuída a deformações no eixo da molécula decorrente da formação de isômeros.
2655 a 1750 cm ⁻¹	Estiramento simétrico das ligações C-H dos grupos CH ₂ e CH ₃ (ν_s CH ₂ , CH ₃)
1743 a 1643 cm ⁻¹	Estiramento das ligações C=O dos grupos carbonila, carboxila, éster, e cetona. (ν C=O) que pode ser atribuído principalmente a presença de material oxidado ou da formação de um grupo carbonílico decorrente da oxidação do ligante.
1461 a 1454 cm ⁻¹	Torção assimétrica das ligações C-H dos grupos CH ₂ .CH ₃ presentes em cadeias alifáticas (δ_{as} CH ₂ , CH ₃)
1450 cm ⁻¹	Dobramento no plano (δ_s CH ₂), vibrações no anel aromático
1377 a 1375 cm ⁻¹	Estiramento das ligações O-S-O dos grupos SO ₂ (ν SO ₂) decorrente das ligações por pontes de enxofre presentes nos asfaltenos.
1168 cm ⁻¹	Dobramento fora do plano ou torção das ligações C-H (π CH ₂)
869 a 812 cm ⁻¹	Vibrações de ligações C-H de estruturas aromáticas (γ C-H) provenientes das estruturas aromáticas presentes nas moléculas de asfaltenos, resinas e grupos aromáticos do asfalto.
746 a 721 cm ⁻¹	Padrão de substituição orto, meta e para no anel aromático

FONTE: Adaptado de Silverstein (1974)

4.4.2 Espectros de FTIR da amostra de CM30

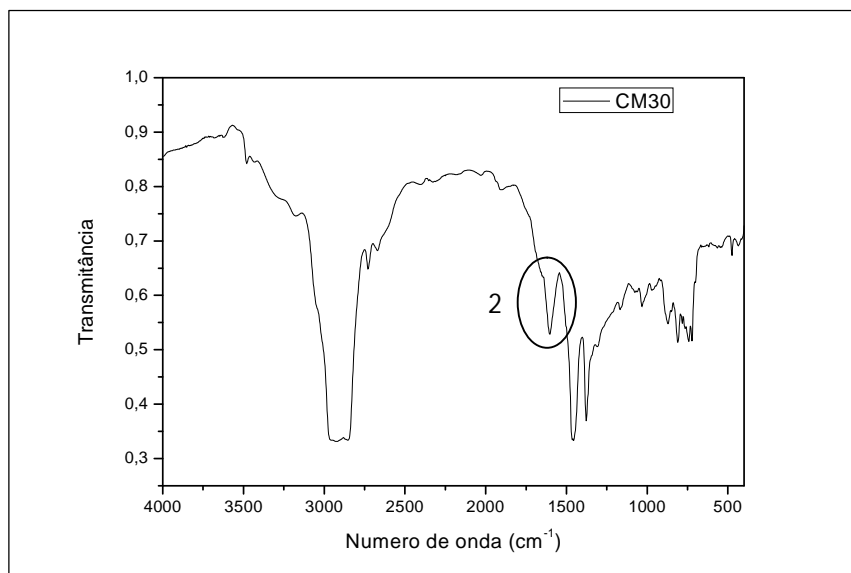


FIGURA 55: Espectro de FTIR da amostra de CM30
FONTE: A autora (2011)

Ao analisar o espectro de absorção de infravermelho da amostra de ligante asfáltico CM-30 (Fig.55), observa-se a presença de inúmeros overtone, análogos múltiplos da frequência de absorção fundamental, sendo a energia necessária para o primeiro overtone de duas vezes a frequência fundamental, assumindo dois níveis de energia (STUART, 2004).

Observa-se a ausência dos espectros de absorção característicos do grupo OH, atribuídos a presença de água, pelo fato desta amostra não apresentar água em sua composição. Porém, a presença de grupos aromáticos e hidrocarbonetos saturados é evidente, dado o aparecimento das bandas espectrais nas regiões entre 2750 a 3000 cm⁻¹ e a região de impressão digital do espectro apresenta picos bem acentuados nas regiões de 1400 e 1500 cm⁻¹.

As atribuições dos espectros de FTIR da amostra de CM-30 apresentados pela Figura 55 são apresentados na Tabela 27.

Tabela 27 - Atribuições das bandas de FTIR para a amostra CM-30

Bandas	Atribuições
3303 cm^{-1}	Estiramento da ligações C-H dos grupos aromáticos presentes na estrutura do ligante asfáltico.
2910 cm^{-1}	Estiramento das ligações C-H Sp^2 (ν C-H Sp^2) proveniente de grupos aromáticos ou hidrocarbonetos insaturados presentes nas estruturas dos asfaltenos, resinas e aromáticos.
2727 cm^{-1}	Deformação axial da ligação C-H que pode indicar a presença de isômeros de posição.
2667 cm^{-1}	Estiramento simétrico das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 (ν_s CH_2 , CH_3) presentes em hidrocarbonetos saturados.
1604 cm^{-1}	Vibrações das ligações C=C de anéis aromáticos presentes nas moléculas de asfaltenos resinas e aromáticos do asfalto.
1456 cm^{-1}	Torção assimétrica das ligações C-H dos grupos CH_2 , CH_3 presentes em cadeias alifáticas (δ_{as} CH_2 , CH_3)
1344 cm^{-1}	Estiramento das ligações O-S-O dos grupos SO_2 (ν SO_2) proveniente das ligações denominadas pontes de enxofre presentes na estrutura dos asfaltenos.
869 cm^{-1}	Vibrações de ligações C-H de estruturas aromáticas (γ C-H)
810 cm^{-1}	Vibrações de ligações C-H de estruturas aromáticas (γ C-H)
723 cm^{-1}	Padrão de substituição orto, meta e para

FONTE: Adaptado de Silverstein (1974)

5 CONCLUSÃO

Dentro dos novos conceitos da engenharia, onde se busca criar condições mais harmônicas entre esta e o meio ambiente, procurou-se neste estudo contribuir para a elaboração de uma metodologia com vistas à aplicação de materiais menos poluentes na engenharia rodoviária, pretendendo-se, assim propor a substituição dos agentes poluidores da pavimentação e contribuir para a construção do pensamento de desenvolvimento sustentável. Neste estudo conseguiu-se estabelecer uma relação entre o tempo de cura dos ligantes asfálticos utilizados no serviço de imprimação asfáltica com a porcentagem de compostos orgânicos voláteis liberados utilizando a cromatografia, que é um método eficiente para esta determinação. Os resultados obtidos pela perda de massa através da análise termogravimétrica podem ser associados aos compostos orgânicos volatilizados, quantificados pela cromatografia. Os grupos funcionais detectados pela análise de FTIR são compatíveis com a composição química esperada de todos os ligantes asfálticos. As amostras A, B e C podem aliar os requisitos técnicos para imprimação aos requisitos para a redução de emissões ambientais para futuros trabalhos em imprimação, desde que sejam adicionados melhoradores de cura em suas composições, podendo vir a substituir o CM-30. A sistemática adotada para a amostragem dos ligantes nos tempos de cura estabelecidos apresentou eficiência razoável, dada à complexidade das amostras, mas pode ser aprimorada a fim de se obter melhores resultados em estudos futuros.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do estudo realizado, surgiram aspectos relevantes que podem ser explorados em trabalhos futuros, tais como:

- a) a execução do método de fracionamento SARA, com base na norma ASTM 4124 para todas os ligantes que fizeram parte deste estudo.
- b) propor um estudo do envelhecimento dos ligantes em estufa RTFOT e posterior análise química dos mesmos.
- c) propor o estudo do comportamento físico e mecânico dos ligantes asfálticos estudados em situações reais de uso.
- d) propor aditivos modificadores nos ligantes que conduzam a um processo de degradação com o nível de poluentes reduzido, sendo assim, ambientalmente correto.
- e) propor ensaios adequados para a caracterização e a quantificação dos contaminantes emitidos pelo asfalto.
- f) propor um estudo efetivo da contribuição dos ligantes asfálticos para a emissão de compostos voláteis na atmosfera.
- g) Investigar a necessidade do monitoramento ambiental, como medida preventiva para os profissionais do setor a contaminações devido à exposição prolongada aos gases tóxicos do asfalto.

REFERÊNCIAS

ABNT **NBR 7182/1986** Solo – ensaio de compactação, 1986.

ABNT **NBR 9910/2002** – Asfaltos Modificados para impermeabilização sem adição de polímeros – Características de desempenho.

ABNT **NBR 9939/1987** Agregados – Determinação do teor de umidade total por secagem em agregado graúdo (método de ensaio).

ABNT **NBR 13529/1995** – Revestimentos de paredes e tetos de argamassas inorgânicas – Terminologia.

ASTM **D5** – Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials, 1997.

ASTM **D2170** - Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Asphalts (Bitumens), 2010.

ASTM **D1754** - Standard Test Method for Effect of Heat and Air on Asphaltic Materials (Thin Film Oven Test), 2009.

ASTM **D2171** - Standard Test Method for Viscosity of Asphalts by Vacuum Capillary Viscosimeter, 2010.

ASTM **D113** - Standard Test Method for Ductility of Bituminous Materials, 2007.

ASTM **D92** - Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester, 2005.

ASTM **D2042** - Standard Test Method for Solubility of Asphalt Materials in Trichloroethylene, 2009.

ASTM **D36** - Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (ring and ball apparatus), 2009.

ASTM **D 1557** Standard test methods for laboratory compaction characteristics of soil using standard effort 2700 kN – m/m³, 2007.

ASTM **D 4124-09**. Standard test method for separation of asphalt into four fractions. United States, 2009.

ASTM **D 698** Standard test methods for laboratory compaction characteristics of soil using standard effort 600 kN – m/m³, 2007.

ASTM **E102/E102M – 93/2009** Standard test method for saybolt furol viscosity of bituminous materials at high temperatures.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP) **Portaria DNC nº43 de 20/09/1997**. Especificação brasileira dos asfaltos diluídos. 2007 http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/folder_portarias/portarias_dnc.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO (ANP). **Resolução ANP nº 19 de 11/07/2005 Especificação brasileira dos CAP's**. disponível no site: http://www.ufsm.br/engcivil/Material_Didatico/TRP1002_Mat_para_infraestrutura_de_transp/normas_e_material_complem/CAP_especificado.pdf. Acessado em 13/02/2011.

AHUJA, S.; JESPERSEN, N. - **Comprehensive Analytical Chemistry**, vol.47, Elsevier, Barcelona, 2006.

ALVIM, D.S. *et. al.* **Estudos dos compostos orgânicos voláteis precursores de ozônio na cidade de São Paulo**. Eng Sanit Ambient, v 16, n.2, p. 189-196, São Paulo, 2011.

AROCHA, M.A.; Mc COY, B.J.; PACKMAN, A.P. – **VOC Immobilization in soil by adsorption, absorption and encapsulation**. Journal of hazardous materials, 51, p.131-149, USA, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DISTRIBUIDORAS DE ASFALTO (ABEDA). **Manual básico de emulsões asfálticas**. 1ª edição, ABEDA, Rio de Janeiro, 2002.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DISTRIBUIDORAS DE ASFALTO (ABEDA). **Manual básico de emulsões asfálticas**. 2ª edição, ABEDA, Rio de Janeiro, 2010.

BERNUCCI, L.B. *et al.* **Pavimentação asfáltica – Formação básica para engenheiros**, PETROBRAS, ABEDA, Rio de Janeiro, 2006.

BETUNEL, **Agentes Rejuvenescedores**, disponível em:
<http://www.betunel.com.br/pdf/ar.pdf>, acessado em 08/08/10.

BLAKE, N.J.; BLAKE, D.R. **Tropospheric chemistry and composition**. Elsevier science, p.2438, Irvine, Califórnia, USA, 2003.

BRASIL. Departamento Nacional de Infra-Estrutura de Transportes (DNIT). Diretoria de Planejamento e Pesquisa. Instituto de Pesquisas Rodoviárias. **Manual de Pavimentação**, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2006.

BRINGEL, R.M.; SOARES, S.A.; SOARES, J.B. – **Propriedades químicas e reológicas de asfalto modificado por copolímero EVA**. In: 3º Congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás, Salvador, Ba, 2006.

BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis - Techniques and applications**, 2nd edition, Kluwer Academic Publishers, New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow, 2001.

CAPULLI, D.; NOVELLO, V. **Condensação bifásica de vapores orgânicos emitidos por operações de transferência em tanques de estocagem de combustíveis e solventes orgânicos**. In: Rio Pipeline conference & exposition, Rio de Janeiro, 2007.

CAVALCANTI, **Efeito de alguns modificadores de ligante na vida de fadiga e deformação permanente de misturas asfálticas**. Dissertação de Mestrado,

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil- COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.

CASTRO, C.A. **Estudo da técnica de anti-pó com emulsão de xisto em pavimentos para baixo volume de tráfego.** Dissertação de mestrado, COPPE/UFRJ, 2003.

CASTRO, K.K.V.; et.al. – **Determinação da energia de ativação para pirólise térmica e catalítica do resíduo atmosférico de petróleo.** Disponível em [WWW.annq.org/congresso 2011/ arquivos 1300328145](http://WWW.annq.org/congresso%202011/arquivos/1300328145), acessado em 29/07/2011

CAMEJO, E., **Reciclagem de asfalto – Técnica desenvolvida na última década é uma alternativa acessível e eficaz.** Ecopress. Disponível em [HTTP://www.Ecopress.org.br/eco+watch](http://www.Ecopress.org.br/eco+watch),2005.

CIVILIS, V. **Kioto Plus: Desafios nacionais para o acordo mundial após 2012.** Fundação Heinrich Böll, São Lourenço da Serra – SP, 2007.

CLERC, R.J.;O'NEAL, M.J. **The mass spectrometric analysis of asphalt – A preliminary investigation.** Analytical Chemistry, vol.33, n°3, p.380-382, Houston, 1961.

CONCEPA, **Estudo das misturas asfálticas mornas**, Relatório final de estudo laboratorial, Escola de Engenharia, Laboratório de pavimentação, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

CONSELHO NACIONAL DO PETRÓLEO (CNP). **Resolução 07/88**, Emulsões asfálticas convencionais, disponível:
http://www.betunel.com.br/pdf/emulsoes_convencionais.pdf acessado em 19/05/2011.

CORTIZO, M.S. *et.al.* **Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the aging of modified asphalts.** Polymer degradation and stability, v.86, p. 275 – 282, Buenos Aires, Argentina, 2004.

CURTIS, W.C.; ENSLEY, K.; EPPS, J. **Fundamental properties of asphalt-aggregate interactions including adhesion and absorption**. Strategic Highway research program, National Research Council, Washington, DC, 1993.

DNER **ES 306/97** Pavimentação – Especificação de serviço – Imprimação, Rio de Janeiro, 1997.

DNER **ES 307/97** Pavimentação - Especificação de serviço – Pintura de ligação, Rio de Janeiro, 1997.

DNER **ES 314/97** Pavimentação – Especificação de serviço - lama asfáltica, Rio de Janeiro, 1997.

DNER **ME 196/98** Método de ensaio – agregados – Determinação de teor de umidade total por secagem em agregado graúdo. Rio de Janeiro, 1998.

DNER **ME 228/94** Método de ensaio –solos- Compactação em equipamento miniatura, Rio de Janeiro, abril, 1994.

DNIT **070/2006-PRO**. Condicionantes ambientais das áreas de uso de obras. DPP/IPR, Rio de Janeiro, 2006.

EMISSION INVENTORY IMPROVEMENT PROGRAM (EIIP). **Asphalt paving**, vol.III, chapter 17, EPA, 2001.

FAGNANI, K.C. *et.al.* **Diagnóstico de uma usina de asfalto visando a implantação de um sistema de gestão ambiental com base na norma ABNT NBR ISO14001**. Estudos tecnológicos, vol. 05, nº2, pag. 221-226, 2009.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DE SÃO PAULO (FIESP). **Estudo da cadeia produtiva do asfalto: Diagnóstico de problemas e proposições de aprimoramento**. Deconcic, São Paulo, 2009.

FEDERAL HIGHWAY ADMINISTRATION (FHWA). **Guidelines for using prime and tack coats**. Publication nº CFL/TD-05-002, Lakewood, 2005.

FERNANDES, P.R.N. *et. al.* **Avaliação da presença de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) em ligante asfáltico brasileiro.** In: 4º PDPETRO, Campinas, 2007.

GASTHAUER, E. *et.al.* **Characterization of asphalt fume composition by CG/MS and effect of temperature.** Fuel, nº87, p. 1428-1434, 2008.

GONÇALVES, M.L.A. *et. al.* – **Contribution of thermal analysis for characterization of asphaltenes from Brazilian crude oil.** Journal of thermal analysis and calorimetry. nº 64, p. 697- 706, Budapest, 2001.

GOUVEIA, L.T.; FERNANDES, J.L.; SOARES, J.B. **Influência da energia de compactação no comportamento volumétrico e mecânico de misturas asfálticas.** Transportes, v 15, nº1, p. 34-41, 2007.

GOUVEIA, L.T.; FERNANDES, J.L. **Limitações do ensaio de angularidade do agregado fino (FAA) para previsão do comportamento de misturas asfálticas.** Departamento de Transportes. Escola de Engenharia de São Carlos-USP, São Paulo, 2001.

GUIMARÃES, J.R.P.F. **Riscos para a saúde dos trabalhadores em pavimentação de ruas: As emissões tóxicas do asfalto,** 2003. Disponível em: <http://www.interfacehs.sp.senac.br/index.php/ITF> acessado em 17/03/2010.

HSU, S. **Infrared Spectroscopy** – Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. Frank A.Settle. Upper Sadde River: Prentice Hall PTR, 1997, 995p.

HARRISSON, R.M.; HESTER, R.E. **Volatile organic compounds in the atmosphere,** Bath, The Royal Society of Chemistry, 1995, 140p.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F.X. **Thermal analysis fundamentals and applications to polymer science,** 2nd edition, John Wiley, Singapore, 1999.

HITES, R.A. **Gas chromatography, mass spectrometry** – Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry. Frank A.Settle. Upper Sadde River: Prentice Hall PTR, 1997, 995p.

JUNQUEIRA, T.L.; ALBUQUERQUE, E.L.;THOMAZ,E. **Estudo sobre compostos orgânicos voláteis em campinas, SP.** In. VI Congresso brasileiro de engenharia química e iniciação científica. UNICAMP. Campinas-SP, 2005.

KARACAN, O.; KOK, M.V.; KARAASLAN, U. **Changes in thermal properties of crude oil asphaltenes induced by NaOH treatment.** Fuel processing technology, n°59, p. 13-21, Turkey, 1999.

KELLER, R.; BOHN, R. **Nonmethane volatile organic emissions from asphalt cement and liquified asphalts.** EPA – 450/3, p. 78-124, United States, 1978.

KHAN, Z.A., *et.al.* **Comparative study of asphalt concrete laboratory compaction methods to simulate field compaction.** Construction and building materials, v.12, p.373-384, Saudi Arabia, 1998.

KOK, M.V; PAMIR, M.R; **Pyrolysis and combustion studies of fossil fuels by thermal analysis methods.** Journal of analytical and applied pyrolysis. N° 35, 145-156, Turkey, 1995.

KOK, M.V. **Thermo-oxidative reactions of crude oils,** J.Therm analysis calorimetry, Turkey, 2010

LAMONTAGNE, J., *et.al.*, **Comparison by Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens,** Fuel, v.08, p.483-488, 2001.

LEITE, L.F.M. **Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímeros,** 1999. Tese (doutorado em ciência e tecnologia de polímeros) Instituto de macromoléculas, professora Eloisa Mano, UFRJ, 1999.

LIU, Y.; *et.al.* **Source profiles of volatile organic compounds (VOC) measured in China: part I.** Atmospheric environment, n° 42, p. 6247 – 6260, Beijing, 2008.

LOPES, J.L. **Riscos para a saúde dos trabalhadores de pavimentação com asfalto**. Revista de gestão integrada em saúde do trabalho e meio ambiente. V.3, n.3, 2008 disponível em: [HTTP://www.interfacehs.sp.senac.br/index.php/ITF](http://www.interfacehs.sp.senac.br/index.php/ITF) acessado em 17/03/2010.

LOPES, P.A., **Estatística aplicada a análise de resultados e de ensaios de proficiência na avaliação de laboratórios**, ANVISA, Instituto Adolpho Lutz, 2003.

LUCAS, F.E.; SOARES B.G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica**. E. papers, Rio de Janeiro-RJ, 2001.

MACARRONE, S. **Cold asphalt systems as an alternative to hotmix**. In. 9th AAPA International asphalt conference, Australia, 1995.

MADGE, D.N.; GARNER, W.N. **Theory of asphaltene precipitation in a hydrocarbon cyclone**. Minerals Engineering, v.20, p.387-394, 2007.

MAGALHÃES, S.T. **Misturas asfálticas de módulo elevado para pavimentos de alto desempenho**. Dissertação de mestrado. Programa de pós-graduação em engenharia. UFRJ. Rio de Janeiro-RJ, 2004.

MASSON, J.F.; PELLETIER, L.; COLLINS, P. **Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen**. Journal of applied polymer science, v79, n°5, p.1034-1041, 2001.

MOTHÉ, M.G. **Estudo do comportamento de ligantes asfálticos por reologia e análise térmica**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

NAGAMATO, R.J.; *et.al.* **Tratamento de compostos orgânicos voláteis pela técnica de incineração catalítica**. Revista eletrônica multidisciplinar Pindorama IFBA, n°01, vol., 2010. Disponível em: www.revistapindorama.ifba.edu.br acessado em 10/05/2011.

NAPA – National Asphalt Pavement Association disponível em:
<http://www.hotmix.org/index.php> acessado em 10/10/2010.

OUYANG, C. *et.al.* **Improving the aging resistance of styrene-butadiene-styrene tri-block copolymer modified asphalt by addition of anti-oxidants.** Polymer degradation and stability, v.91, p.795-804, 2006.

PAPADIMITRIOU, N.I.; ROMANOS, G.E.; CHARALAMBOPOLU, G.C.H.
Experimental investigation of asphaltene deposition mechanism during oil flow in core samples. Journal of petroleum science and engineering, v.57, p.281-293, 2007.

PASTORELLO, N.A.H. **Avaliação dos riscos ocupacionais de compostos orgânicos voláteis em ambientes aeroportuários: Implementação de metodologia.** 76f. Dissertação de mestrado em tecnologia nuclear-materiais – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

PAVIA, D.L. *et.al.* **A small scale approach to organic laboratory techniques.** 3rd edition. Brooks Cole, United States, 2010.

PEREIRA, A. **Estudo da viabilidade técnica e ambiental da incorporação de resíduo de areia de fundição em matriz asfáltica.** Dissertação de Mestrado, Centro de Ciências Tecnológicas, Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Regional de Blumenau, FURB, Blumenau-SC, 2004.

PINTO, S. **Materiais betuminosos.** IME, disponível em: [http://transportes.ime.eb.br/MATERIAL DE PESQUISA /LABOTATORIO /LAB LIGANTES /01_referencias.htm](http://transportes.ime.eb.br/MATERIAL%20DE%20PESQUISA/LABOTATORIO/LAB%20LIGANTES/01_referencias.htm) acessado em 29/11/2010.

PITARCH, E.; *et.al.* – **Determination of priority organic micro-polluants in water by gas chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry.** Analytica Chimica Acta, 583, p.246-258, 2007.

SANTANA, H.; **Manual de pré-misturado a frio.** Comissão do asfalto, 1^o edição, IBP, Rio de Janeiro, 1993.

SANTOS, J.A., **Compactação – Elementos Teóricos**. Apostila, Instituto Superior Técnico, Departamento de engenharia civil e arquitetura, Lisboa, Portugal, 2008.

SENÇO, W. **Manual de técnicas de pavimentação**, volume II, 1ª edição, Pini, São Paulo, 1997.

SHELL, **The Shell bitumen handbook**, 5th edition, Cambridge, England, 2003.

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.;MORRIL T.C. **Spectrometric identification of organic compounds**, Wiley, 1974, 340p.

SOLOMONS, T.W.G.; FRYHLE, G.B. **Química Orgânica**. Vol.1, 7º edição, LTC, Rio de Janeiro, 2001.

STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2004

SZULC, R.L., *et.al.* **Detecção de compostos orgânicos voláteis (VOC's) utilizando poli (p-fenilenovilino)s PPVS como camada ativa em sensores de gases para narizes eletrônicos**. In: 17º CBECmat, Foz do Iguaçu, 2006.

TANG, B.; ISACSSON, U. **Determination of aromatic hydrocarbons in bituminous emulsion sealants using head-space solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry**. Royal Institute of technology, Stockholm, 2006.

TANG, B.; ISACSSON, U.; EDWARDS, Y. **Chemical characterization and screening of emission profiles of bituminous sealants using solid-phase microextraction**. Energy & Fuels, Stockholm, nº 20, p. 1528-1535, april, 2006.

THOMAS, J.E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**, Petrobrás, Rio de Janeiro, 2001.

TRUMBORE, D.C. **Estimates of air emissions from asphalt storage tanks and trucking loading**. Environmental Progress, vol.18, nº4, Illinois, winter, 1999.

VASCONCELOS, M.A.G. *et.al.* **Investigação sobre o uso de resíduos nas camadas granulares e na imprimação betuminosa de pavimentos rodoviários.** In. 16° RPU - Reunião de Pavimentação Urbana, Belo Horizonte-MG, 2009.

VOGEL, A. I. **Textbook of quantitative chemical analysis**, 5th edition, Longman Scientific e Technical, England, 1989.

ANEXOS

ANEXO 01

Especificação Brasileira de Cimento Asfáltico de Petróleo-CAP

CAP		LIMITES				MÉTODO	
CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	CAP 30-45	CAP 50-70	CAP85-100	CAP150-200	ABNT	ASTM
Penetração (100 g, 5 s, 25 °C)	0,1 mm	30-45	50-70	85-100	150-200	NBR6576	D 5
P. de Amolecimento	°C	52	46	43	37	NBR6560	D 36
Viscosidade Saybolt-Furol							
135 °C	s	192	141	110	80	NBR14950	E 102
150 °C	s	90	50	43	36	NBR14950	E 102
177 °C	s	40-150	30-150	15-60	15-60	NBR14950	E 102
Viscosidade Brookfield							
135 °C, mim SP 21, 20 rpm, min.	Cp	374	274	214	155	NBR15184	D4402
150 °C, min.	Cp	203	112	97	81	NBR15184	D4402
177 °C, SP21	Cp	76-285	57-285	28-114	28-114	NBR15184	D4402
Índ. De S. térmica	-	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	-	-
P. de Fulgor, min.	°C	235	235	235	235	NBR11341	D92
Sol. em tricloroetileno, min.	%massa	99,5	99,5	99,5	99,5	NBR14855	D2042
Duct. A 25 °C, min.	cm	60	60	100	100	NBR6293	D113
Efeito do calor e do ar a 163 °C por 85 minutos							
Var. em massa, máx.	%massa	0,5	0,5	0,5	0,5		D2872
Ductilidade a 25 °C, min.	cm	10	20	50	50	NBR6293	D113
Aumento do p. de amolec. Max.	°C	8	8	8	8	NBR6560	D36
Penetr. ret. mín (*)	%	60	55	55	50	NBR6576	D5

FONTE: ANP (2005)

ANEXO 02

Especificação brasileira para asfalto diluído tipo cura rápida

CARACTERÍSTICAS	MÉTODO		TIPOS DE CR	
	ABNT	ASTM	CR-70	CR-250
No asfalto diluído				
Viscos.Cinemática, cSt, 60 °C	NBR14756	D2170	70-140	250-200
Visc.Saybolt-Furol,s	NBR14950	D88		
50 °C	NBR14950	D88	60-120	-
60 °C	NBR14950	D88	-	125-250
Ponto de Fulgor (V.A.tag) °C, min.	NBR5765	D3143	-	27
Dest.até 360 °C, % vol.total destilado,min.	NBR14856	D402		
190 °C	NBR14856	D402	10	-
225 °C	NBR14856	D402	50	35
260 °C	NBR14856	D402	70	60
316 °C	NBR14856	D402	85	80
Res.360 °C, % vol,min	-	-	55	65
Água, % vol,máx.	NBR14236	D95	0,2	0,2
No resíduo da destilação				
Viscos.60 °C,P ²	NBR5847	D2171	600-2400	600-2400
Betume, %massa min ²	NBR14855	D2042	99,0	99,0
Ductilidade, 25 °C, cm, min ¹⁻²	NBR6293	D113	100	100

¹Se a ductilidade obtida a 25 °C for menor do que 100 cm, o asfalto diluído estará especificado se a ductilidade a 15,5 °C for maior que 100 cm; ² Ensaio realizado no resíduo da destilação.

FONTE: ANP (2005)

ANEXO 03

Especificação brasileira para asfalto diluído tipo cura média

CARACTERÍSTICAS	MÉTODO		TIPOS DE CM	
	ABNT	ASTM	CM-30	CM-70
No asfalto diluído				
Viscos.Cinemática, cSt, 60 °C	NBR14756	D2170	30-70	70-140
Visc.Saybolt-Furol,s	NBR14950	D88		
50 °C	NBR14950	D88	75-150	-
60 °C	NBR14950	D88	-	70-120
Ponto de Fulgor (V.A.tag) °C, min.	NBR5765	D3143	38	38
Dest.até 360 °C, % vol.total destilado,min.	NBR14856	D402		
225 °C	NBR14856	D402	25	20
260 °C	NBR14856	D402	40-70	20-60
316 °C	NBR14856	D402	75-93	65-90
Res.360 °C, % vol,min	-	-	50	55
Água, % vol,máx.	NBR14236	D95	0,2	0,2
No resíduo da destilação				
Viscos.60 °C,P ²	NBR5847	D2171	300-1200	300-1200
Betume, % massa min ²	NBR14855	D2042	99,0	99,0
Ductilidade, 25 °C, cm, min ^{1,2}	NBR6293	D113	100	100

¹Se a ductilidade obtida a 25 °C for menor do que 100 cm, o asfalto diluído estará especificado se a ductilidade a 15,5 °C for maior que 100 cm; ² Ensaio realizado no resíduo da destilação.
FONTE: ANP (2007).

ANEXO 04

Especificação Brasileira de Emulsões Asfálticas Catiônicas

CARACTERÍSTICAS	ABNT	ASTM	RR-1C	RR-2C	RM-1C	RM-2C	RL-1C
Ensaio sobre a emulsão							
Viscosidade Saybolt-Furol, s, 50 °C	NBR14491	D88	20-90	100-400	20-200	100-400	Máx.70
Sedimentação, % em massa máx.	NBR6570	D244	5	5	5	5	5
Peneiração, 0,84 mm, % massa máx.	NBR14393	D244	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Resistência á água, % mín. de cobertura.							
Agregado seco	NBR6300	D244	80	80	60	60	60
Agregado úmido	NBR6300	D244	80	80	80	80	80
Mistura com cimento, % máx	NBR6297	D244	-	-	-	-	2
Mistura com filler silícico	NBR6302	D244	-	-	-	-	1,2-2,0
Carga de partícula	NBR6567	D244	positiva	positiva	positiva	positiva	Positiva
pH máximo	NBR6299	D244	-	-	-	-	6,5
Destilação							
Solvente destilado, % em volume	NBR6568	D244	0-3	0-3	0-12	3-13	Nula
Resíduo, % em massa mín.	NBR6568	D244	62	67	62	65	60
Desemulsibilidade							
% em massa mín.	NBR6568	D244	50	50	-	-	-
% em massa máx.	NBR6568	D244	-	-	50	50	-
Ensaio sobre o solvente destilado							
Destilação, 95 % evaporados, máx.	NBR9619	-	-	-	360	360	-
Ensaio sobre o resíduo							
Penetração, 25 °C, 100 g, 5 s, 0,1 mm	NBR6576	D5	50-250	50-250	50-250	50-250	50-250
Teor de betume % em massa mín.	NBR14855	D2042	97	97	97	97	97
Duct. 25 °C, cm, mín.	NBR6293	D113	40	40	40	40	40

Fonte: CNP (1988)

ANEXO 05

Especificação de emulsões asfálticas para lama asfáltica

CARACTERÍSTICAS	ABNT	ASTM	ANIÔNICA		CATIÔNICA		ESPECIAL
			LA-1	LA-2	LA-1C	LA-2C	LA-E
Ensaio sobre a emulsão							
Viscosidade Saybolt-Furol,s, 50 °C	NBR14491	D88	100	100	100	100	100
Sedimentação 5 dias por diferença, % máx.	NBR6570	D244	5	5	5	5	5
Peneiração, 0,84 mm, % máx retida.	NBR14393	D244	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Mistura com cimento, % máx	NBR6297	D244	2	-	2	-	2
Mistura com filler silícico % máx.	NBR6302	D244	1,2-2,0	1,2-2,0	1,2-2,0	1,2-2,0	1,2-2,0
Carga de partícula	NBR6302	D244	negativa	negativa	positiva	positiva	-
Destilação							
Solvente destilado, % vol. sobre total da emulsão	NBR6570	D244	0	0	0	0	0
Resíduo, % em massa mín.	NBR6570	D244	58	58	58	58	58
Ensaio sobre o resíduo							
Penetração, 25 °C, 100 g, 5 s, 0,1 mm	NBR6576	D5	50-150	50-150	50-150	50-150	50-150
Teor de betume % em massa mín.	NBR14855	D2042	97	97	97	97	97
Ductilidade a 25 °C, cm, mín.	NBR6293	D113	40	40	40	40	40

FONTE: CNP, resolução 17/73.